AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

Hermann Kolbe

Digitized by Google

LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
GIFT OF
PROF. W.B. RISING
Class

Digitized by Google

Digitized by Google

1344

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

Digitized by Google

GRAHAM-OTTO'S

AUSFÜHRLICHES

LEHRBUCH DER CHEMIE.

FÜNFTER BAND.

ORGANISCHE CHEMIE

VON

DR. HERMANN KOLBE,
ordentlichem Professor der Chemie an der Universität zu Leipzig.

MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1 8 6 8.

Digitized by Google

AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE.

VON

DR. HERMANN KOLBE,
ordentlichem Professor der Chemie an der Universität zu Leipzig.

IN DREI BÄNDEN.

DRITTER BAND.

ZWEITE ABTHEILUNG

BEARBEITET VON

H. VON FEHLING,
Professor der Chemie am Polytechnicum zu Stuttgart.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1868.

Digitized by Google

Die Herausgabe einer Uebersetzung in französischer und englischer Sprache, sowie in anderen modernen Sprachen wird vorbehalten.

UNIV. OF CALIFORNIA

Digitized by Google

Kohlehydrate.

Mit diesem Namen hat man seit längerer Zeit der empirischen Zusammensetzung nach eine Gruppe von Körpern bezeichnet, welche Sauerstoff und Wasserstoff im Verhältniss wie das Wasser, also zu gleichen Aequivalenten enthalten; diese Körper haben die Formel: $C_m H_n O_n$; das sind die Bestandtheile von Kohlenstoff + Wasser, daher der Name.

Die hierher gehörenden Körper haben zum Theil die Formel: $C_{12} H_{10} O_{10}$, $C_{12} H_{11} O_{11}$, zum Theil $C_{12} H_{12} O_{12}$; wahrscheinlich ist aber das richtige Atomgewicht doppelt so hoch.

Die Constitution der sogenannten Kohlehydrate ist ganz unbekannt, so dass die Aufstellung von rationellen Formeln für diese Verbindungen und ihre Einreihung in ein System nicht möglich ist; manche dieser Verbindungen sind vielleicht als den Alkoholen analoge Körper anzusehen, da sie sich mit Säuren zu neutralen wie zu sauren Verbindungen verbinden können.

Manche Kohlehydrate finden sich im Pflanzenreiche in grösster Menge allgemein verbreitet, so dass sie gewissermaassen die Hauptmasse des Pflanzenkörpers bilden; sie treten hier häufig als organisirte Substanz auf. Einige derselben finden sich im Thierreich, wenn hier auch in den einzelnen Fällen meistens nicht in so grosser Menge auftretend. Verschiedene Kohlehydrate lassen sich mehr oder weniger leicht in gährungsfähigen Zucker überführen, unter bestimmten Umständen bilden sich auch mannigfache andere Fermentationsproducte, wie Buttersäure, Essigsäure u. s. w.

Diese Verbindungen haben im Pflanzenleben wichtige Functionen; die in den Pflanzen erzeugten Kohlehydrate bilden aber auch für die Ernährung der Thiere eine wichtige Körperclasse.

Die wichtigsten Gruppen der Kohlehydrate sind:

Cellulose, Tunicin.
Stärkmehl.
Dextrin, Glykogen, Lichenin, Inulin, Paramylum.
Gummi, Arabin, Cerasin, Bassorin, Pflanzenschleim.
Rohrzucker, Sacharose.
Milchzucker.
Glucose, Krümelzucker.
Sorbin, Inosit.

237627

Digitized by Google

Cellulose [1]).

Pflanzenzellenstoff, Pflanzenfaser, Holzfaser, Lignin zum Theil. Cellulose bildet die Hauptmasse des Pflanzenkörpers und findet sich in allen Theilen der Pflanzen bald mehr bald weniger mit anderen Substanzen imprägnirt. Sie findet sich auch im Thierkörper, doch nicht so allgemein und so vorwaltend wie in der Pflanze, so im Skelet und der Hüllenmembran aller Gliederthiere, nach de Luca auch in den Seidenraupen und der Schlangenhaut.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_{24}H_{20}O_{20}$. — Die reine Cellulose ist farblos, im feuchten Zustand durchscheinend, sie zeigt meistens die Structur des Pflanzengewebes, aus welchem sie dargestellt wurde; sie hat ein specifisches Gewicht von 1,25 bis 1,45, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, in flüchtigen und fetten Oelen, so wie in kalten verdünnten Säuren oder Alkalien; sie ist ausgezeichnet durch ihr Verhalten zu wässerigem Kupferoxyd-Ammoniak [2]), worin sie, wie Schweitzer zuerst beobachtete, anfangs aufquillt und dann sich allmälig löst; Zusatz von Wasser, von Salzlösung oder von wässerigen Säuren scheidet die Cellulose aus dieser Lösung wieder ab mit unveränderter Zusammensetzung aber als eine nach dem Trocknen hornartige, oder wenn zuerst mit Weingeist abgewaschen, pulverige structurlose Substanz. Aus der Lösung von Cellulose in Kupferoxyd-Ammoniak scheiden sich auf Zusatz von Kali, Natron, Baryt und Kalk blaue gallertartige Niederschläge ab; auf Zusatz von essigsaurem Blei scheidet sich eine Verbindung von Bleioxyd mit Cellulose ab; Zink fällt aus der Cuprammoniumlösung alles Kupfer und bildet eine farblose Lösung (Mulder). In Nickeloxydul-Ammoniak quillt Cellulose nicht auf.

Cellulose kommt ziemlich rein in den jüngeren Pflanzentheilen vor, dann besonders auch in der Baumwolle, in der zubereiteten Flachs- und Hanffaser, in den gereinigten Geweben (Baumwoll- und Leinzeug) und im ungeleimten Papier, besonders im schwedischen Filtrirpapier, endlich auch im Pericarpium der Früchte von Phytelephas (vegatabilisches Elfenbein, Paranüsse). Das Holz und die holzigen Theile der Pflanzen sind unreine Cellulose mit fremden Substanzen, die sich in den Zellen und Gefässen ablagerten, so wie mit Lösungen organischer oder unorganischer Verbindungen mehr oder weniger innig durchdrungen.

---

[1]) Payen, Compt. rend de l'acad. Bd. 18, S. 271; Bd. 48, S. 319, 326, 328, 358, 361, 772 et 893. — Frémy, Compt. rend de l'acad. Bd. 48, S. 202, 275, 325, 360, 667 et 862; Bd. 49, S. 561. — Schweitzer, Chem. Centralbl. 1858, S. 49; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 72, S. 109; Bd. 78, S. 370; Jahresber. 1857, S. 246; 1859, S. 541.

[2]) Nach Schweitzer soll man zur Darstellung dieses Reagens basisch-schwefelsaures Kupferoxyd in Ammoniak lösen; ein kräftigeres Lösungsmittel erhält man durch Sättigen von concentrirtem Ammoniak mit Kupferoxydhydrat (aus basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak durch Natronhydrat dargestellt).

Digitized by Google

Manche Pflanzensubstanzen, welche früher für eigenthümliche gehalten wurden, sehen wir jetzt als unreine Cellulose an, wie das Pollenin (aus den Pollen verschiedener Pflanzen so aus dem Lycopodium), das Medullin (aus dem Mark von Hollunder, Sonnenblumen u. s. w.), das Fungin (aus den Schwämmen), das Suberin oder die Korkcellulose aus der äusseren Rinde der Korkeiche.

Frémy hat darauf aufmerksam gemacht, dass die Cellulose von Payen nicht überall die gleichen Eigenschaften zeigt; er glaubt, dass mehrere isomere Körper hier verwechselt sind, und unterscheidet daher die eigentliche Cellulose, ausgezeichnet durch ihre Löslichkeit in Cuprammoniumoxyd, von der Paracellulose, aus welcher die Utriculargewebe und die Markstrahlen bestehen; letztere löst sich in concentrirter siedender Kalilauge, aber nicht in Cuprammoniumoxyd; durch Einwirkung von Hitze, wie von Säuren und Basen wird aber die Paracellulose in dem genannten Reagens löslich. Die Gefässe der Pflanzen enthalten nach Frémy hauptsächlich Vasculose, welche in Kalilauge unlöslich ist, in Cuprammoniumoxyd und starken Säuren sich aber löst; die Holzfaser soll hauptsächlich aus Fibrose bestehen, welche sich in concentrirter Schwefelsäure löst, in wässerigen Alkalien und Cuprammoniumoxyd unlöslich ist, durch Einwirkung verschiedener Agentien aber darin löslich wird.

Payen nimmt an, dass das angegebene verschiedene Verhalten der Cellulose bedingt ist durch die verschiedene Dichtigkeit und durch verschiedenen Gehalt an unorganischen Salzen. Er nimmt im Holz neben der Cellulose noch eine incrustirende Substanz oder Holzsubstanz an, welche wasserstoffreicher als Cellulose und kein Kohlehydrat ist, diese Substanz soll selbst ein Gemenge verschiedener Körper (Lignose, Lignon, Lignin, Lignireose) sein, deren Löslichkeitsverhältniss gegen Alkohol, Aether und Ammoniak verschieden ist. Das innige Gemenge der Cellulose mit Holzsubstanz wäre dann die gewöhnliche Holzfaser, wenn sie von fremden löslichen Substanzen, wie Harz, Farbstoff u. s. w., möglichst befreit ist.

Zur Darstellung reiner Cellulose wird am besten Baumwolle, Hanf- oder Leinfaser oder Papier mit verdünnter Salzsäure, Fluorwasserstoff, Chlorwasser, verdünnten Alkalien, mit Alkohol, Aether und Wasser nach einander ausgezogen. Oder man behandelt vegatabilisches Elfenbein mit wässerigem Ammoniak, Wasser, Weingeist, Aether, dann wieder mit Weingeist, Ammoniak, Eisessig und Wasser. Mulder behandelt die Spiralfasern von *Agave americana* oder das Mark von Hollunder oder von *Phytolacca decandra* mit Eisessig, Wasser, Weingeist und Aether. Durch aufeinander folgendes Behandeln von zerkleinertem Holz mit alkalischen Laugen, verdünnten Säuren, Chlorwasser, Alkohol und Aether erhält man nicht ganz reine Cellulose. Schulze glaubt die Cellulose aus dem Pflanzengewebe durch 14tägige Maceration mit einer Lösung von 3 Thln. chlorsaurem Kali in 20 Thln. Salpetersäure von 1,16 specif. Gewicht reiner zu erhalten; das Product ist aber chlorhaltig.

Digitized by Google

Die Cellulose ist im trocknen Zustande unveränderlich an der Luft; reine Cellulose verwest auch im feuchten Zustande nur langsam, leichter zersetzt sich die unreine Cellulose (Holz).

Wird Baumwollenzeug zwischen zwei heisse Ziegelsteine gebracht, so verwandelt es sich ohne Aenderung des Aussehens in eine brüchige wie Zunder entzündliche Masse, Fulminose von Blondeau genannt (s. S. 5).

Bei höherer Temperatur zersetzt sich die Cellulose ohne zu schmelzen; an der Luft hinreichend erhitzt verbrennt sie mit leuchtender Flamme (Holzgas); bei der trocknen Destillation bilden sich neben Kohle flüchtige gasförmige flüssige und feste Producte. Bei der trocknen Destillation von Holz, welches ja im Wesentlichen Cellulose ist, sind die gasförmigen Destillationsproducte: Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe, besonders Aethylen, Propylen und etwas Butylen, dann Sumpfgas und homologe Kohlenwasserstoffe, Acetylen, welchem sich Dämpfe von flüssigen Kohlenwasserstoffen beimischen, so von Benzol, Toluol, Xylol, Cumol, weiter von Aldehyd, Aceton und Holzgeist (Reissig). Das wässerige Destillat enthält besonders Methylalkohol (Holzgeist) und Essigsäure (Holzessig), Lignon, Aceton, Brenzcatechin, Essigäther und essigsaures Ammoniak. Der Holztheer enthält neben Toluol und Xylol Kreosot und Phenol, Paraffin, Naphtalin, Pyren, Reten, Eupion, Kapnomor, Pittakal, Pikamar, Cedriret, Substanzen welche meistens sehr wenig bekannt und nur oberflächlich untersucht sind.

Längeres Kochen mit Wasser zersetzt die lockere Cellulose unter Bildung löslicher Producte. Eine ähnliche doch nur langsame Umsetzung erleidet dieselbe, wenn sie nicht eine zu dichte Structur besitzt, im Magen der Thiere. Chlorgas zersetzt bei Gegenwart von Wasser die Cellulose unter Entwickelung von Kohlensäure; ähnlich wirkt unterchlorigsaures Salz. Bei längerer Einwirkung bilden sich chlorhaltende Producte. Jod färbt die reine Cellulose nicht. Bei Einwirkung mässig verdünnter warmer oder concentrirter kalter Salzsäure zerfällt gewöhnliche Cellulose zu einem Pulver, unzweifelhaft, weil die schwächeren Theile sich lösen; bei längerer Einwirkung löst concentrirte Salzsäure die Cellulose auf; die structurlose aus den Lösungen in Kupferoxyd-Ammoniak abgeschiedene Cellulose löst sich auch in verdünnterer Säure. Wird die Lösung der Cellulose in Chlorwasserstoffsäure bald mit Wasser versetzt, so scheidet sich Cellulose wieder ab; nach ein- bis zweitägiger Einwirkung der Salzsäure oder nach fortgesetztem Kochen damit scheidet Wasser nichts mehr ab, und die Lösung zeigt dann das Verhalten von Krümelzucker.

Concentrirte Salpetersäure allein oder mit Schwefelsäure gemengt verwandelt die Cellulose in Nitrocellulose oder Pyroxylin (s. S. 7); beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure bildet sich Oxalsäure, wahrscheinlich auch Zuckersäure, aber keine Schleimsäure. Beim Erhitzen von Cellulose mit Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure entsteht Ameisensäure.

Schwefelsäure wirkt je nach Concentration und Zeitdauer verschieden auf Cellulose ein. Concentrirte Schwefelsäure löst sie ganz auf, indem

Digitized by Google

sich nach einander verschiedenartige Producte bilden; zunächst entsteht ein dem Stärkmehl ähnlicher Körper, Amyloid genannt, der im Wasser aufquillt ohne sich zu lösen, und durch Jod blau gefärbt wird; dann entsteht eine lösliche Modification der Cellulose (nach Béchamp), ein gummiartiger Körper (Holzdextrin, welches schwächer nach Rechts polarisirt als Stärkmehl-Dextrin), und eine gepaarte Säure, die Holzschwefelsäure, die nur wenig untersucht ist; sie bildet nur amorphe und lösliche Salze, auch das Barytsalz ist leicht löslich. Wird die Lösung der Cellulose in Schwefelsäure mit Wasser versetzt und gekocht, so entsteht eine nicht näher untersuchte Glucose.

Wird Papier nur einen Augenblick in Schwefelsäurehydrat gelegt, dann schnell mit Wasser unter Zusatz von etwas Alkali abgewaschen, so bleibt eine wenig veränderte Cellulose zurück, welche Blondeau[1]) als Fulminose bezeichnet; sie ist bei 100° getrocknet leicht zu pulvern, und zersetzt sich bei 140° C. augenblicklich in Wasser und eine poröse wie Zunder entzündliche Kohle; diese Masse verändert sich nicht leicht in concentrirter Schwefelsäure; durch concentrirte Salpetersäure geht sie schnell in Pyroxylin über.

In Schwefelsäurehydrat, welche mit $^1/_2$ Vol. Wasser verdünnt ist (100 Grm. Säurehydrat und 27 Grm. Wasser), verwandelt eingetauchtes Papier in 1 bis 2 Minuten sich in eine im Aeusseren der thierischen Blase ähnliche Masse, das sogenannte vegetabilische Pergament oder Pergamentpapier, Pergamentan; die Masse ist mehr oder weniger durchscheinend, und lässt sich im Wasser aufweichen wie Thierblase, ohne dabei wesentlich an Festigkeit zu verlieren. Man wendet dieses Pergamentpapier vielfach statt thierischer Blase zum Zubinden von Gläsern und dergl. an; es fault im feuchten Zustande nicht und wird nicht von Motten angegriffen; es dient besonders auch zu dialytischen Versuchen. Das Pergamentpapier besteht wesentlich aus den Fasern der unveränderten Cellulose, welche durch das gebildete im Wasser aufquellende und klebrige Gummi zusammengeklebt sind.

Verdünnte Schwefelsäure verwandelt die Cellulose beim Kochen allmälig in Glucose; die Umwandlung vollzieht sich rascher bei structurloser Cellulose oder bei Anwendung eines höheren Druckes.

Concentrirte Zinkchloridlösung wirkt ähnlich wie Schwefelsäurehydrat, Pergament bildend, welches auch durch Jod blau gefärbt wird; bei fortgesetzter Einwirkung entsteht modificirte Cellulose und Zucker. Zinkchloridlösung von 1,8 specif. Gewicht mit 6 Proc. Jodkalium und hinreichend Jod versetzt, dient als Reagens auf Cellulose bei mikroskopischen Untersuchungen.

Zinnchlorid färbt auf Geweben bei 120° bis 130° C. eingetrocknet diese schwarz.

In einer concentrirten Kali- oder Natronlauge (von 1,342 specif. Gewicht)

---

[1]) Annales de chim. et de phys. [3] Bd. 68, S. 462.

Digitized by Google

schrumpft Baumwollengewebe stark zusammen, indem es zugleich Alkali aufnimmt; nach dem Auswaschen mit Weingeist hinterbleibt $KO . C_{24} H_{20} O_{20}$ oder $NaO . C_{24} H_{20} O_{20}$; durch längeres Auswaschen mit Wasser wird alles Alkali entzogen; die zurückbleibende Cellulose ist aber dichter und fester als vorher, und färbt sich schöner. Mercer[1]), der diese Erscheinung zuerst beobachtete, schlug daher vor, die zu färbenden Baumwollengewebe zuerst mit Alkali zu behandeln; Kletzinsky schlägt vor, sie mit einer Lösung von Thonerdehydrat in Natronlauge zu digeriren.

Beim Erhitzen von 1 Thl. Cellulose mit 1 Thl. Kalihydrat und etwas Wasser entweicht nach Péligot Wasserstoffgas und Holzgeist; mit dem fünffachen Gewicht von Kali und etwas Wasser erhitzt, bildet sich oxalsaures Kali (Gay-Lussac). Bei gleichzeitiger Anwendung von Kali- und Natronhydrat findet eine reichliche Bildung von Oxalsäure statt; man benutzt dieses Verfahren zur fabrikmässigen Gewinnung der Oxalsäure, indem man Sägemehl mit einem Gemenge von 2 Aeq. Natronhydrat und 1 Aeq. Kalihydrat und etwas Wasser schmilzt; in der geschmolzenen eingetrockneten Masse steigt der Gehalt an Oxalsäure bis zu 28 oder 30 Proc., welche beim Auflösen der Masse in wenig Wasser sich als oxalsaures Natron abscheidet. Die Schmelze enthält keine Essigsäure[2]).

Schwache Kalilauge verändert die Cellulose selbst beim Kochen nicht, in concentrirter Kalilauge schwillt sie auf und löst sich; Jod färbt die Masse dann violett. Wässerige Kalilauge von 1,5 specif. Gewicht löst Cellulose unter Bildung von Ulminsäure; beim Erhitzen der Masse auf 220^0 C. bilden sich Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlensäure. In einer concentrirten Lösung von basisch essigsaurem Blei quillt Cellulose auf, daher Bleiessig sich nicht durch Papier filtriren lässt. Die Cellulose nimmt hierbei Blei auf, nach längerer Einwirkung hatte sich $3 PbO . C_{48} H_{40} O_{40}$ gebildet.

Benzoësäure und Stearinsäure, sowie Buttersäure gemengt mit Schwefelsäure bilden beim Erhitzen mit Cellulose Verbindungen, die den mit Glucose erhaltenen durchaus gleich sind.

Die Essigsäure-Verbindung[3]) bildet sich leichter beim Erhitzen der Cellulose mit Essigsäureanhydrid; es ist eine weisse amorphe Masse, unlöslich in Wasser und Alkohol; Alkalien zersetzen sie unter Abscheidung von Cellulose.

Cellulose zersetzt wässerige Lösungen von neutralen Alaunsalzen oder Eisenoxydsalzen für sich nicht; lösliche basische Salze werden in der Wärme leicht unter Abscheidung von unlöslichen Verbindungen zersetzt; sind die Basen an flüchtige Säuren wie Essigsäure gebunden, so gehen diese beim Erhitzen oder Eintrocknen fort, und es bleiben unlösliche basische Salze oder Hydrate der Basen mechanisch in den feinen Röhrchen der organisirten Cellulose zurück, so dass Wasser die Metalloxyde nicht fortführen kann (An-

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. 121, S. 438; Bd. 122, S. 152 u. 318.

[2]) Dingler's polyt. Journ. Bd. 166. S. 364.

[3]) Schützenberger, Compt. rend. Bd. 61, S. 485; Jahresbericht 1865, S. 594.

Digitized by Google

wendung der Beizen). Die so in die Cellulose gebrachten Metalloxyde verbinden sich leicht mit Farbstoffen zu unlöslichen Verbindungen und bedingen so das Färben der Pflanzengewebe. Man hat gesucht, Pflanzengewebe, um sie schöner färben zu können, innig mit Leim zu verbinden, nachdem man sie vorher mit Gerbsäurelösung imprägnirt hat (Animalisiren der Gewebe).

Es dürfte überflüssig sein, die Anwendung der mehr oder weniger reinen Cellulose zu erwähnen, die Gewebe von Lein- Hanf- und Baumwollenfaser, das Papier, das Holz u. s. w. Es ist nicht selten von Wichtigkeit, in Geweben die Thierfaser (Wolle, Haare und Seide) von Pflanzenfaser zu unterscheiden; das geschieht leicht durch Erhitzen mit mässig concentrirter Kalilauge, wobei die Thierfaser sich löst; schwieriger ist die Unterscheidung der verschiedenen Pflanzenfasern z. B. der Leinen- und Baumwollenfaser von einander; am sichersten findet dieses durch das Mikroskop statt, indem hier die einzelnen Baumwollenfäserchen als breite Cylinder mit hohlem Canal, daher mehr bandförmig flach gedrückt und schraubenförmig gewunden erscheinen, während die Leinenfäserchen sich als gerade nicht gedrehte Röhrchen mit engem Canal und dickeren Wandungen darstellen. Auf chemischem Wege zeigt sich eine Verschiedenheit, wenn man das von aller Appretur sorgfältig gereinigte Gewebe $^1/_2$ bis 3 Minuten je nach der Dicke des Gewebes zur Hälfte in concentrirte Schwefelsäure bringt und darnach vorsichtig mit kaltem Wasser abwäscht; die Baumwollenfäden sind dann vollständig gelöst; die Leinenfäden sind dünner, aber durchscheinend geworden (Kindt[1]). Elsner färbt das Gewebe in Krapp- oder Cochenillelösung, trocknet die Probe zwischen Fliesspapier und legt sie dann auf eine filtrirte Chlorkalklösung, die Baumwollenfäden sind in einigen Secunden ganz entfärbt, die Leinenfäden zeigen farbige lineare Zeichnungen. Böttger erhitzt ein kleines Stückchen des Gewebes, welches auf drei Seiten ausgefasert ist, mit einer Lösung von 1 Thl. Kalihydrat in 1 Thl. Wasser zwei Minuten lang, und wäscht dann mit Wasser ab; die Baumwollenfaser bleibt unverändert, Leinenfaser färbt sich gelb. Oder er taucht die Probe des Gewebes in eine Lösung von 1 Thl. Fuchsin in 100 Thln. Alkohol, nimmt sie sogleich heraus, wäscht sie mit Wasser ab, und legt sie 1 bis 3 Minuten auf wässeriges Ammoniak; die Baumwollenfäden erscheinen dann farblos, die Leinenfäden aber noch rosenroth.

Nitrocellulose.

Pyroxyl, Pyroxylin, Schiessbaumwolle, Salpetersäure-Cellulose, Fulmin[2]). Pelouze bemerkte (1838) zuerst die Bildung einer explosiven Substanz durch Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Cellulose; er hielt sie für identisch mit Xyloidin (s. b. Stärkmehl);

[1]) Polyt. Notizb. 1864 Nr. I. Chem. Centralbl. 1865, S. 320.

[2]) Pelouze, Compt. rend. Bd. 7, S. 713; Bd. 23, S. 809, 838, 861, 892, 1020; Bd. 24, S. 2. — Schönbein, Poggend. Annalen Bd. 70, S. 320.

Digitized by Google

Schönbein lenkte 1846 die Aufmerksamkeit auf diesen von ihm Schiessbaumwolle genannten Körper, in welchem er ein Ersatzmittel des Schiesspulvers gefunden zu haben glaubte; alsbald wurden zahlreiche Beobachtungen über Darstellung und Eigenschaften dieser Verbindung bekannt.

Die Zusammensetzung des Pyroxylins ist durchaus nicht festgestellt, es giebt wahrscheinlich Verbindungen von verschiedenem Gehalt an Salpetersäure, vielleicht Trinitrocellulose: $C_{24}H_{17}O_{17} . 3NO_5$; Tetranitrocellulose: $C_{24}H_{16}O_{16} . 4NO_5$; Pentanitrocellulose: $C_{24}H_{15}O_{15} . 5NO_5$ und Hexanitrocellulose: $C_{24}H_{14}O_{14} . 6NO_5$. Man hat es wohl meistens mit Gemengen dieser verschiedenen Nitrate zu thun. Betrachtet man die Cellulose als einen Alkohol, so hat man hier Salpetersäure-Aether. Man kann die Verbindung aber auch als nitrirte Cellulose ansehen: $C_{24}H_{20-n}(NO_4)_nO_{20}$; das chemische Verhalten spricht zum Theil für diese Ansicht; andere Umsetzungen lassen es als wahrscheinlicher ansehen, dass die Verbindung noch Salpetersäure enthält (s. unten).

Die Nitrocellulose bildet sich bei Einwirkung von Salpetersäure auf Cellulose; am zweckmässigsten nimmt man die Cellulose in Form reiner fettfreier Baumwolle.

Den wesentlichen Eigenschaften nach kann man zwei Arten Pyroxylin unterscheiden: die leicht explosible unlösliche Schiessbaumwolle und die weniger explosible aber lösliche Collodiumwolle.

Zur Darstellung von explosibler Schiessbaumwolle wird reine trockne Baumwolle oder Papier in reines concentrirtes Salpetersäurehydrat oder besser in ein kaltes Gemenge von 1 Thl. Salpetersäure (von 1,45 bis 1,50 specif. Gewicht) mit 1 bis 3 Thl. Schwefelsäurehydrat gebracht, so dass die Baumwolle vollständig eingetaucht ist; man lässt die Säure 3 bis 10 Minuten einwirken, entfernt dann die überflüssige Säure durch Auspressen oder Ausschleudern, zuletzt durch längeres Auswaschen; endlich lässt man die Baumwolle in Wasser, welches etwas Alkali enthält, längere Zeit liegen, und wäscht sie dann mit Wasser vollständig aus. Nach v. Lenk[1]), der die Schiesswolle für Zwecke der Artillerie im Grossen darstellte, wird die lose gezwirnte Baumwolle, nachdem sie mit 1 Thl. Salpetersäure auf 3 Thle. Schwefelsäure behandelt und dann ausgedrückt ist, in einer neuen Säuremischung 48 Stunden gelassen, endlich ausgeschleudert, ausgewaschen, und dann in eine verdünnte Lösung von Natron-Wasserglas gebracht, worauf sie längere Zeit der Luft ausgesetzt wird, damit durch Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure ein unlösliches Silicat sich auf der Baumwolle abscheidet, und sie so vor Einwirkung der Atmosphärilien schützt; durch Auswaschen wird das Natronsalz entfernt.

Nach Redtenbacher und Schrötter ist das so dargestellte Pyroxylin: $C_{24}H_{14}O_{14} . 6NO_5$; nach Pelouze und Maurey $= C_{24}H_{18}O_{18} . 5NO_5$.

Die gewöhnliche Schiessbaumwolle hat äusserlich die Eigenschaften der

---

[1]) Compt. rend. Bd. 59, S. 363; Dingler's polyt. Journ. Bd. 174, S. 209 u. S. 221; Bd. 178, S. 145.

Digitized by Google

Baumwolle, sie ist meistens etwas gelblicher und fühlt sich etwas härter an, wird beim Reiben stark elektrisch und phosphorescirt im Dunkeln; die einzelnen Fäden zeigen sich unter dem Mikroskop im polarisirten Licht sehr wenig hell und kaum farbenspielend (Unterschied von Baumwolle). Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, Chloroform, Essigsäure, in verdünnten Säuren und Alkalien, auch in Cuprammoniumoxyd; sie löst sich in Essigsäure-Aethyläther und -Methyläther. Nach Mulder löst sie sich in Kupferoxyd-Ammoniak, die grüne Flüssigkeit wird durch Säuren nicht getrübt. Ammoniak löst das Pyroxylin mit gelber Farbe; beim Kochen wird die Lösung braun, es scheidet sich eine braune amorphe stickstoffhaltende Masse ab, während in der Lösung salpetersaures und salpetrigsaures Ammoniak bleibt.

Die Schiessbaumwolle explodirt auf dem Amboss unter dem Hammer sehr heftig, in gelinder Wärme oft schon bei schwachem Druck. Sie explodirt beim Erhitzen bei verschiedenen Temperaturen, zuweilen schon weit unter 100⁰ oder bei dieser Temperatur; gewöhnlich bei etwa 136⁰ bis gegen 180⁰ C., die Explosion erfolgt leicht bei Berührung mit glühenden Körpern. Bei dieser Zersetzung bilden sich: Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserdampf, Stickoxyd, salpetrige Säure, Cyan und Kohlenwasserstoffe; nach Hecker und Schmidt gab 1 Grm. Schiessbaumwolle 588 CC. Gas von 0⁰ bei 760 Mm., nach Porret und Teschemacher 483⁰ CC.[1]).

Unter gewissen nicht ermittelten Umständen erleidet die Schiessbaumwolle schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Selbstzersetzung; es entwickeln sich rothe Dämpfe, die Masse wird dann meistens weich und zerfliesst, und enthält danach Oxalsäure, vielleicht auch Pectinsäure. Zuweilen findet die Selbstzersetzung unter Entzündung mit Detonation statt (Explosion der Fabrik zu Bouchet in Frankreich, zu Dartford in England, zu Hirtenberg in Oesterreich, in Sachsen und an anderen Orten). Nach Pelouze und Maurey erfolgt die Selbstzersetzung der Schiessbaumwolle bald bei 55⁰ bis 60⁰ C., schneller bei 100⁰ C., wobei unter Entwickelung von salpetriger Säure Rückstände von verschiedenen Beschaffenheiten bleiben.

Concentrirte Schwefelsäure löst Pyroxylin in der Kälte schwieriger als Cellulose; kochende Salzsäure löst sie unter Zersetzung. Beim Erwärmen löst sich Pyroxylin in Kali- oder Natronlauge unter Bildung von salpetersaurem Salz. Auch bei Einwirkung von heissem Wasserdampf bildet sich Salpetersäure, bei 100⁰ entwickeln sich Dämpfe von Salpetersäure und salpetriger Säure, und es bleibt Dinitrocellulose. Eine alkoholische Lösung von Kali entzieht Salpetersäure, auf Zusatz von Wasser scheidet sich Trinitrocellulose ab, bei längerer Einwirkung wird Cellulose regenerirt. Auch Kaliumsulfuret in alkoholischer Lösung, so wie Eisenchlorür und essigsaures Eisenoxydul regeneriren Cellulose, ersteres unter Bildung von Stickoxyd, letzteres von Ammoniak. Bei Einwirkung von Schwefel-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 40, S. 257; Chem. Soc. Quart. Journ. Bd. 3, S. 253.

Digitized by Google

säure und Quecksilber entwickelt sich aller Stickstoff des Pyroxylins als Stickoxyd. Hexa- und Pentanitrocellulose geben im Aether-Alkohol gelöst mit Ammoniak auf Zusatz von Wasser ein weisses Pulver, Tetranitrocellulose.

Lässt man Ammoniakdämpfe auf Schiessbaumwolle einwirken, so bilden sich nach Blondeau unter Abscheidung von Wasser Amidverbindungen:

$$C_{24}H_{20}O_{20}(NO_5)_5 + NH_3 = (C_{24}H_{20}O_{20}[NO_5]_4[NO_4][NH_2]) + HO.$$
$$C_{24}H_{20}O_{20}(NO_5)_5 + 5\,NH_3 = (C_{24}H_{20}O_{20}[NO_4]_5[NH_2])_5 + 5\,HO.$$

Der letztere Körper verhält sich wie eine Base, er verbindet sich mit Salzsäure, welche Verbindung $C_{24}H_{20}O_{20}(NO_4)_5(NH_2)_5 . HCl$ sich auch direct beim Kochen von Pyroxylin mit Salmiaklösung bilden soll. Das ammoniakalische Pyroxylin wie die salzsaure Verbindung sollen eben so explosibel sein wie gute Schiessbaumwolle, sollen sich aber weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° zersetzen (Blondeau)[1]. Diese Angaben bedürfen der Bestätigung.

Nach Spiller[2] verwandelt wässeriges Ammoniak die Nitrocellulose bei 40° bis 50° C. in eine rothbraune brüchige Masse; beim Kochen mit Salmiaklösung blieb die Nitrocellulose unverändert.

Nitrocellulose wirkt in der Kälte nicht verändernd auf übermangansaures Kali (Filtriren von Kalipermanganatlösung durch Schiessbaumwolle); beim Kochen damit wird es zersetzt unter Bildung von salpetersaurem Kali.

Man hat vorgeschlagen, Pyroxylin statt Schiesspulver für die Artillerie, zum Sprengen von Minen u. s. w. zu verwenden; es bietet hier vor Schiesspulver den Vortheil, dass sich kein Pulverdampf bildet; ob die wesentlichen Uebelstände, die Schwierigkeit der Darstellung im Grossen, die Möglichkeit der Selbstzersetzung, die Entwickelung von sauren Dämpfen, welche die Schusswaffen angreifen, und seine zerreissende Wirkung mit der Zeit gehoben werden, fragt sich. Man hat die Schiessbaumwolle auch wohl mit salpetersaurem Salz gemengt, um eine vollständigere Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser zu bewirken, wozu der darin enthaltene Sauerstoff nicht hinreicht.

Die Collodiumwolle zeichnet sich durch ihre Löslichkeit in Aether-Alkohol aus, welche Lösung als Collodium bezeichnet wird; ob ihre Zusammensetzung verschieden ist von der explosibleren Schiessbaumwolle, ist nicht ermittelt. Die Collodiumwolle entsteht hauptsächlich, wenn das Säuregemenge eine gewisse Menge Wasser enthält oder in der Wärme auf Cellulose einwirkt, und wenn die Baumwolle mit salpetersaurem Kali und Schwefelsäure behandelt wird. Es sind sehr zahlreiche Vorschriften für solche Collodiumwolle gegeben. Man lässt ein Gemenge von 1 Thl. Salpetersäuremonohydrat und $1^1/_2$ Thln. Schwefelsäurehydrat

---

[1]) Compt. rend. Bd. 58, S. 1011; Bd. 60, S. 128; Bd. 61, S. 378; Dingler's polyt. Journ. Bd. 178, S. 147; Chem. Centralbl. 1865, S. 997; Jahresber. 1865, S. 595. — [2]) Chem. News. Bd. 12, S. 296; Chem. Centralbl. 1866, S. 45.

Digitized by Google

mit 1/2 Thl. Wasser mehrere Stunden, oder 1 Thl. Salpetersäure von 1,42 specif. Gewicht und 1 Thl. Schwefelsäurehydrat bei 60° C. 10 Minuten lang auf die Baumwolle einwirken. Oder man bringt 1 bis 1 1/2 Thle. Baumwolle in ein Gemenge von 20 Thln. Salpeter und 30 Thln. Schwefelsäure, nachdem es unter 50° C. abgekühlt ist, und lässt es 24 Stunden darin. Oder man lässt die Baumwolle in einem Gemenge von 4 Thln. Salpeter mit 3 Thln. englischer und 3 Thln. rauchender Schwefelsäure bei etwa 70° C. 5 bis 10 Minuten lang. Durch Auswaschen mit hinreichendem Wasser unter Zusatz von etwas Alkali wird alle freie Säure sorgfältig entfernt [1]).

Sutton erhält in absolutem Alkohol lösliche Baumwolle, indem er sie in ein auf 80° C. erwärmtes Gemenge von 3 Thln. Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht mit 4 Thln. Schwefelsäurehydrat 5 Minuten eintaucht, und sie nach dem Abwaschen bei gewöhnlicher Temperatur trocknen lässt.

Die Collodiumwolle hat im Wesentlichen die gleichen Eigenschaften wie die Schiessbaumwolle, nur ist sie weniger explosibel und brennt etwas langsamer ab; und löst sich in einem Gemenge von Aether-Alkohol mehr oder weniger vollständig. Diese Lösung, das Collodium, für die man verschiedene Vorschriften in grosser Anzahl hat, erhält man, indem man 1 Thl. Collodiumwolle mit 20 Thln. Alkohol und 80 Thln. Aether oder mit 18 Thln. Alkohol und 15 Thln. Aether zusammenbringt. Oder man lässt 1 Thl. Schiessbaumwolle in 18 Thln. Aether aufquellen, und setzt dann 2 Thle. Alkohol zu, worauf Lösung erfolgt.

Die Collodiumlösung ist bei gleichem Gehalt an fester Substanz bald mehr bald weniger dickflüssig; sie hinterlässt beim Verdampfen ein durchsichtiges Häutchen von Schiessbaumwolle; man kann daher Holz, Papier u. dergl. mittelst Collodium mit einer Art Firniss überziehen; man wendet es für chirurgische Zwecke an, um Flächen vor Zutritt der Luft zu schützen (hier empfiehlt sich ein kleiner Zusatz von Ricinusöl, Wachs u. s. w. um das Häutchen elastischer zu machen), und zur Darstellung kleiner Luftballons, die ausserordentlich leicht sind, daher selbst bei wenigen Zoll Durchmesser mit Wasserstoff gefüllt noch steigen. Eine sehr ausgedehnte Anwendung findet das Collodium heutigen Tags in der Photographie, indem auf einem durchsichtigen Jodverbindungen enthaltenden Collodiumhäutchen, welches nach der Behandlung mit Silbersalz in die Camera obscura gebracht wurde, das Lichtbild zunächst erzeugt wird.

Tunicin [2]).

Zusammensetzung: $C_{24}H_{20}O_{20}$. In dem Mantel der Tunicaten fand Schmidt zuerst eine der Cellulose isomere und ähnliche Substanz,

---

1) Vergl. Mann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 59, S. 241. — 2) Schmidt, Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 54, S. 318; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 38, S. 433. — Berthelot, Compt. rend. Bd. 47, S. 227; Annales de chim. et de phys. [3] Bd. 56, S. 149; Chem. Centralbl. 1858, S. 675.

Digitized by Google

welche bei sehr grosser Aehnlichkeit mit Cellulose doch einige Verschiedenheiten zeigt, daher Berthelot ihr den Namen Tunicin gab. Die Verschiedenheit, der grössere Widerstand, welchen diese Substanz bei Einwirkung von Säuren und Basen zeigt, mag aber nur Folge der dichteren Aggregation sein. Das Tunicin wird aus der Hülle der Tunicaten, ähnlich wie die Cellulose aus Holz, durch aufeinander folgendes Auskochen mit Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und wässerigen Alkalien erhalten, oder durch Auskochen mit concentrirter Salzsäure und dann mit wässerigem Kali von 1,28 specif. Gewicht und Auswaschen mit Wasser.

Das Tunicin ist farblos, zeigt die Structur der Hülle, ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, in verdünnten Säuren und Alkalien, löst sich langsam in Kupferoxyd-Ammoniak, so wie in concentrirter Salpetersäure; es ist auch löslich in Schwefelsäurehydrat; diese Lösung mit Wasser verdünnt und gekocht enthält nach einiger Zeit Glucose oder eine ähnliche Zuckerart. Das Tunicin wird nach Einwirkung von Schwefelsäure durch Jod blau gefärbt. Es verkohlt beim Erhitzen unter ähnlichem Geruch wie Pflanzengewebe, kurz das Tunicin zeigt alle wesentlichen Eigenschaften der Cellulose, so dass kaum hinreichender Grund ist, beide als verschiedene Substanzen zu betrachten.

Stärkmehl.

Stärke, Amylum, Amidon, Satzmehl, *Fécule*[1]). — Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_{24}H_{20}O_{20}$. Das Stärkmehl gehört zu den in den Pflanzen am häufigsten vorkommenden Verbindungen, es findet sich fast in allen Pflanzen und in verschiedenen Pflanzentheilen, in der Rinde, im Mark, besonders reichlich in Samen und Knollen; es kommt aber nicht im jüngsten Zellgewebe vor. Es findet sich in den Pflanzentheilen zu gewissen Perioden ihres Wachsthums am reichlichsten, und verschwindet dann beim fortschreitenden Vegetationsprocess, so in den Samen und Knollen mit Entwickelung der Keime, bei den Holzpflanzen mit Beginn der Saftthätigkeit. Besonders reich an Stärke sind die Samen der Cerealien und Leguminosen, die Früchte der Eiche und Kastanie, die Knollen von Kartoffeln, Bataten, von Topinambur, von Jatropha Manihot; die Zwiebeln von Tulpen, Lilien; das Mark der Palmen u. a. m. Der Gehalt an Stärkmehl ist bei derselben Pflanze nach Varietät, Standort, Klima u. s. w. verschieden; so enthalten 100 Thle. Weizen 58 bis 70 Thle. Stärke, 100 Thle. Kartoffeln 14 bis 25 Thle.

[1]) Die amylumartige oder sogenannte Amyloid-Substanz, welche sich, von Virchow zuerst beobachtet, in verschiedenen thierischen Organen und Geweben (Gehirn, Leber, Rückenmark, Milz u. s. w.) findet, bildet mikroskopische dem Amylum ähnliche Körner, die durch Jod bei Zusatz von Schwefelsäure oder Chlorzink blau gefärbt werden; genauere Untersuchungen haben aber gezeigt, dass diese Substanz nicht dem Amylum nahe steht, wie man annahm, sondern Stickstoff enthält und den Albuminkörpern ähnlich ist.

Digitized by Google

Die Stärke bildet ein weisses glänzendes, zart anzufühlendes, leicht bewegliches, geruch- und geschmackloses Pulver, zwischen den Zähnen knirschend, von 1,52 specif. Gewicht. Das Pulver besteht aus kleinen mikroskopischen, zuweilen rundlichen zuweilen flachen oder linsenförmigen meistens organisirten selten structurlosen Körnchen von verschiedener Grösse; nach Payen beträgt der Längendurchmesser in Tausendstel vom Millimeter bei Stärkekörnchen von

Kartoffeln	140 bis 185
Arrow-Root	140
Knolle von Oxalis crenata	100
Grosse Bohnen	75
Linsen	67
Weizen	50
Sago	45
Mais	30
Hirse	10
Runkelrübesamen	4

Das einzelne Stärkmehlkörnchen besteht aus übereingelagerten Schichten mit einem meistens excentrischen Kern (Kern, Nabelfleck, Centralhöhle); im Polarisationsmikroskop zeigt jedes Körnchen ein schwarzes Kreuz, in dessen Centrum der Nabelfleck. Die Schichten des Körnchens lassen auf periodische Stoffablagerung schliessen; ob das Wachsen durch Ablagerung von Schichten an der äusseren Fläche stattfindet, oder durch Anlagerung von innen heraus, darüber sind die Ansichten verschieden. Nach bisheriger Annahme besteht das Körnchen aus einer homogenen Masse, welche in den einzelnen Schichten verschieden dicht aggregirt ist; nach neueren Beobachtungen soll es aus zwei isomeren Substanzen bestehen, einer löslichen der Granulose, und aus unlöslicher Cellulose, welche letztere zurückbleibt, wenn man verdünnte besonders organische Säuren, Diastase oder Pepsin auf Stärke einwirken lässt, bis das zurückbleibende der Form nach unveränderte Körnchen von Jod nicht mehr blau, sondern gelb gefärbt wird.

Das Stärkmehl ist sehr hygroskopisch; die bei 20° im Vacuum getrocknete Stärke enthält auf 100 Thle. wasserfreie Stärke noch 11 Thle. Wasser, an der Luft getrocknet 22 Thle. Wasser, an feuchter Luft aufbewahrt 56 Wasser, nach dem Absetzen aus Wasser und vollständigem Abtropfen 82 Wasser. In kaltem Wasser wird Stärke leicht suspendirt, ist aber darin, wie in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen nicht löslich. Neuerdings ist von einigen Seiten behauptet, dass Stärke mit Quarz unter kaltem Wasser fein zerrieben an dasselbe einen löslichen Bestandtheil abgiebt; vielleicht ist die Stärke in Folge äusserst feiner Vertheilung aber auch hier nur suspendirt.

Wird Stärke mit Wasser erwärmt, so quellen die einzelnen Körnchen bei 70° bis 72° auf (die jungen Körnchen schon bei 60°), die einzelnen Schichten platzen, saugen Wasser auf und bilden so (1 Thl. Stärke

Digitized by Google

auf 12 bis 20 Wasser) eine dicke schleimige Masse den Kleister, dessen Consistenz beim Erhitzen bis 100° noch zunimmt. Beim Austrocknen hinterlässt der Kleister veränderte Stärke als eine hornartige Masse; der Sago ist theilweise so veränderte Stärke, da bei seiner Darstellung das feuchte Stärkmehl, um es zu körnen, auf etwa 60° erhitzt wird.

Lässt man den Kleister nach dem Gefrieren aufthauen, so kann man durch Druck das Wasser auspressen, und die veränderte Stärke bleibt dann als eine zusammenhängende filzartige Masse zurück, welche das Wasser schwammartig aufsaugt. Danach enthält der Kleister nicht gelöstes sondern nur schwammartig aufgequollnes Stärkmehl.

Die Stärke und der Kleister werden durch freies Jod intensiv blau gefärbt, es bildet sich Jod-Stärke; durch Erhitzen verschwindet die Farbe, kommt aber beim Erkalten wieder hervor, wenn nicht das Jod vollständig verflüchtigt worden ist. Auch im Sonnenlicht verschwindet die Farbe. Körper, welche sich mit Jod oder mit Stärke verbinden, Basen, Chlor u. s. w. machen die Farbe verschwinden. Die Gegenwart mancher neutralen Salze verhindert die Jodreaction oder lässt sie weniger deutlich erscheinen. Die intensive Färbung der Jodstärke macht die beiden Körper zu höchst empfindlichen Reagentien auf einander. Die Jodstärke enthält die Bestandtheile nicht in bestimmten Verhältnissen, es scheint daher nicht eine chemische Verbindung, sondern eine mechanische Auflagerung von Jod auf Stärke zu sein. — Brom färbt Stärke intensiv orangegelb.

Das Stärkmehl wird durch Auswaschen der meistens zerriebenen Pflanzentheile erhalten, hauptsächlich aus Weizen oder Kartoffeln, indem es sich in Wasser leicht aufschwemmt, damit durch feine Siebe geht und erst in der Ruhe sich absetzt. Man lässt die ganzen Weizenkörner in Wasser aufquellen, bis sie sich zwischen den Fingern zerdrücken lassen, und zerquetscht sie nun durch Drücken oder Kneten in Säcken oder Fässern, wobei das Stärkmehl im Wasser suspendirt als milchige Flüssigkeit abfliesst. Oder man bringt geschroteten Weizen mit 4 bis 5 Vol. Wasser und etwas Sauerwasser von früheren Operationen zusammen; es tritt bald Gährung und Bildung von Milchsäure und Essigsäure nebst übelriechenden Gasen, Schwefelwasserstoff u. s. w. ein; nach beendigter Gährung findet man unter der klaren sauren Flüssigkeit („Sauerwasser") einen Bodensatz, aus dem durch Schlämmen und Absieben das Stärkmehl erhalten wird, während Hülsen und andere Unreinigkeiten zurückbleiben.

Zur Darstellung reiner Weizenstärke verfährt man jetzt häufig so, dass man das Mehl mit etwas Wasser zu einem steifen Teig anmacht, den man unter fliessendem Wasser auf feinen Sieben ausknetet; es bleibt hier der Kleber zurück, während das Stärkmehl mit dem Wasser abfliesst; beim ruhigen Stehen scheidet es sich dann aus dem Wasser ab.

Auch aus Kartoffeln erhält man in ähnlicher Weise das Stärkmehl, indem man sie zuerst zerreibt und dann über feinen Sieben unter Wasser auswäscht; die Fasertheile bleiben zurück; die feinen Stärkekörnchen gehen mit dem Wasser durch das Sieb fort. Durch Aufschlämmen in Wasser,

Digitized by Google

wobei das reine Stärkmehl sich zuerst absetzt, Trocknen des Absatzes an der Luft oder auf Gypsplatten, zuletzt in wenig erwärmten Trockenstuben wird die reine Stärke des Handels erhalten.

In ähnlicher Weise wird aus Reis das Reisstärkmehl, aus den Wurzelsprossen von *Maranta indica* und *M. arundinacea* das Arrow-Root oder Pfeilwurzelstärkmehl, aus dem Stamme mehrerer Sagus- und Cycas-Arten der Sago, und aus den Wurzeln von Jatropha Manihot die Tapioka gewonnen.

Das Stärkmehl des Handels enthält noch geringe Mengen fremder Substanzen, welche ihm durch Behandeln mit verdünnten Säuren, mit Ammoniak oder mit verdünnter weingeistiger Kalilösung entzogen werden können.

Das Stärkmehl verbindet sich mit Basen; Baryt- und Kalkwasser fällen verdünnten Stärkekleister; eine Lösung von Stärke in Kalilauge giebt mit Chlorbarium oder Chlorcalcium Niederschläge; verdünnter Stärkekleister giebt mit Bleizucker und Ammoniak einen weissen Niederschlag: $4\,PbO\,.\,C_{24}H_{20}O_{20}$ nach Mulder; $4\,PbO\,.\,C_{24}H_{18}O_{18}$ bei 180° getrocknet nach Payen.

Das Stärkmehl bildet auch mit Säuren Verbindungen, so mit Schwefelsäure und Salpetersäure (s. S. 18 und 19); mit organischen Säuren, Essigsäure, Stearinsäure u. s. w. auf 150° bis 200° erhitzt bilden sich Verbindungen, die wahrscheinlich Glucose enthalten. Essigsäure-Anhydrid giebt beim Erhitzen zwei den Glucosiden analoge Verbindungen, die eine in Wasser unlöslich, in Alkohol und Essigsäure löslich, die zweite in Wasser und Alkohol löslich [1]).

Gerbsäure fällt Stärkekleister; der Niederschlag enthält Gerbsäure, und ist in kochendem Wasser löslich, setzt sich beim Erkalten aber wieder ab; durch fortgesetztes Waschen mit kaltem Wasser wird ihm die Gerbsäure entzogen.

Die trockne Stärke verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht; im verdünnten Kleister geht sie im Sonnenlicht allmälig in Dextrin und Zucker über. Stärkekleister wird an der Luft unter Schimmelbildung bald flüssig und sauer, wobei Milchsäure und bei Gegenwart von Kleber auch Buttersäure entsteht.

Wird trockne Stärke längere Zeit auf 100° erhitzt, so geht sie allmählich in lösliche Stärke (Maschke) über; bei 160° bildet sich langsam, bei 200° schneller Dextrin; bei 220° bis 230° findet weitere Zersetzung statt, wobei sich brenzliche Producte, Pyrodextrin u. a. erzeugen. Bei höherer Temperatur findet trockne Destillation und Verkohlung statt, wobei ähnliche Producte wie aus dem Zucker entstehen.

Wird Stärkekleister mit Wasser anhaltend gekocht, so bildet sich zuerst ein in Wasser löslicher Körper, der durch Alkohol gefällt wird; lösliches Stärkmehl von Béchamp rechts polarisirend, und Fulmi-

---

[1]) Schützenberger, Compt. rend. Bd. 61, S. 485; Jahresber. 1865, S. 595.

Digitized by Google

nam von Blondeau links polarisirend. Bei längerem Kochen findet allmälig die Umwandlung der Stärke in Dextrin und Glucose statt, schneller beim Erhitzen auf 150⁰ bis 160⁰.

Die Bildung dieser Producte geht leicht vor sich, wenn der Kleister mit Zusatz von verdünnten Säuren gekocht wird, so wie bei Gegenwart gewisser Fermente, Kleber, der löslichen Theile der Hefe, Leim, Pepsin, Speichel, Blutserum und anderer thierischen Stoffe, besonders aber unter Einwirkung von Diastase. Nach der gewöhnlichen Annahme geht die Stärke hierbei zuerst immer in Dextrin ($C_{12}H_{10}O_{10}$) über, welche dann durch Wasseraufnahme Glucose ($C_{12}H_{12}O_{12}$) bildet. Nach Musculus[1]) findet aber die Bildung dieser beiden Producte durch Spaltung statt:

$$3\,C_{12}H_{10}O_{10} + 2\,HO = 2\,C_{12}H_{10}O_{10} + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Nach ihm treten die beiden Producte deshalb immer im Aequivalentverhältniss wie 2 : 1 auf. Selbst bei überschüssiger Diastase hört daher nach ihm die Bildung von Zucker auf, sobald alle Stärke zersetzt ist, und das ein Mal gebildete Dextrin soll auch bei fortgesetzter Einwirkung des Ferments nicht in Zucker übergehen. Verdünnte Säuren verwandeln dagegen beim Kochen das Dextrin allmälig aber nie ganz vollständig in Glucose.

Nach Payen[2]) entsteht aus Stärkmehl mittelst Diastase rasch bis zu 50 Proc. Glucose, mit dem steigenden Gehalt an Zucker geht die Umwandlung des Dextrins langsamer; wird der Zucker durch Gährung fortgenommen, so geht jetzt allmälig alles Dextrin in Glucose über. Durch verdünnte Säuren erhielt Payen aus Stärke unmittelbar 50 bis 80 Proc. Glucose, aus Dextrin über 84 Procent.

Nach Béchamp bildet sich bei Einwirkung der verdünnten Säuren oder der Diastase auf Stärkmehl zuerst lösliches Stärkmehl, dann Dextrin, darauf Amylin und dieses erst geht in Glucose über. Nach Schulze und Neubauer verwandelt sich die Stärke zuerst in Amidulin, dann in α-Dextrin (durch Jod purpurroth gefärbt), dieses geht in β-Dextrin (durch Jod nicht gefärbt) über, und erst daraus entsteht Glucose.

Nach Mége-Mouriès hat die das innere Weizenkorn unmittelbar umgebende Zellenmembran die Fähigkeit, wohl in ähnlicher Weise wie Diastase Stärke in Dextrin und Zucker zu verwandeln. Auch die Kartoffelschalen enthalten einen Stoff, welcher ähnliche Wirkung hat.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Stärke in der Kälte und verwandelt sie in Stärkmehlschwefelsäure (s. S. 20); beim Erhitzen findet Verkohlung statt. Concentrirte Salzsäure bildet mit Stärke (1 Thl. mit 1½ bis 2 Thln. Säure) zusammengerührt einen dicken Schleim; auch bei Anwendung von etwas verdünnter Säure (von 1,10 specif. Gewicht) bildet sich

---

[1]) Compt. rend. Bd. 50. S. 785; Bd. 54, S. 194; Annales de chim. et phys. [3] Bd. 60, S. 203; [4] Bd. 6, S. 177; Chem. Centralbl. 1860, S. 602; 1865, S. 1163; Dingler's polyt. Journ. Bd. 164, S. 150; Bd. 158, S. 424. — [2]) Compt. rend. Bd. 53, S. 1217; Annales de chim. et de phys. [4] Bd. 4, S. 286; Dingl. polyt. Journ. Bd. 164, S. 144; Bd. 178, S. 69; Jahresber. 1865, S. 597.

Digitized by Google

ein zäher Schleim; die Verdickung findet bei Kartoffel- und Weizenstärke viel rascher statt, als bei Reisstärkmehl oder Arrowroot; bei ersteren in 3 bis 5, bei letzterem in 25 bis 30 Minuten; noch verdünntere Säure (2 Thle. Säure von 1,12 specif. Gew. und 1 Thl. Wasser) verändert in der Kälte Arrowroot nicht, giebt aber mit Weizen- und Kartoffelstärke bald eine schleimige Masse; man benutzt daher wohl Salzsäure, um Arrowroot von Weizen- oder Kartoffelstärke zu unterscheiden.

Chlor oder Chlorkalklösung zersetzen Stärkmehl unter Bildung von Kohlensäure; mit Braunstein und Salzsäure destillirt giebt Stärkmehl Chloral und gechlortes Aceton; mit Braunstein und Schwefelsäure Ameisensäure.

Concentrirte Salpetersäure löst Stärkmehl und bildet Xyloidin, (s. S. 19). Bei längerer Einwirkung von starker Salpetersäure auf Stärke bildet sich eine amorphe zerfliessliche Säure, Xyloidinsäure oder vielleicht Zuckersäure. Wird Stärkmehl mit gewöhnlicher Salpetersäure zu einem dicken Brei gemengt erwärmt, so bildet sich lösliches Stärkmehl; mit verdünnter Salpetersäure gekocht entsteht Oxalsäure und Kohlensäure, unter Umständen Zuckersäure.

Salpetersäure und Schwefelsäure erzeugen mit Stärkmehl Nitrostärkmehl; nach Uchatius[1]) bildet sich hier ein der Schiessbaumwolle im Verhalten ähnliches Product, welches er weisses Schiesspulver nennt.

Chlorzink desorganisirt und verflüssigt die Stärke und erzeugt lösliches Stärkmehl ohne Dextrin. Auch in Chlorcalciumlösung wird Stärkmehl zu einer Gallerte, die sich nach dem Abgiessen der Kalksalzlösung in Wasser löst. Essigsäurehydrat bildet beim Erhitzen nur lösliches Stärkmehl. In verdünnter Kalilauge (2 Proc. Kali) quellen die Stärkmehlkörnchen kleisterartig auf; beim längeren Digeriren mit fünfprocentiger Kalilauge bildet sich unter Bräunung Dextrin. Aus dem durch Kochen mit concentrirter Kalilauge entstandenen dünnflüssigen Kleister fällt Weingeist nach dem Neutralisiren mit Essigsäure eine selbst im kochenden Wasser wenig lösliche Stärke, welche sich dadurch von dem sogenannten löslichen Stärkmehl (s. S. 18) unterscheidet, mit dem es das gleiche Drehungsvermögen (+ 211°) hat.

In einer gesättigten Lösung von Jod- oder Bromkalium quillen die Stärkekörnchen zu dem 25 bis 30fachen Volum auf, nach Zusatz von Wasser lösen sie sich unter Zurücklassung von Membran; Jod fällt aus der Lösung Jodstärke. Verdünntere Lösungen von Jod- oder Bromkalium (aus 1 Thl. der concentrirten Lösung mit dem $3^1/_2$fachen Wasser gemischt), sowie die concentrirten Lösungen von Chlornatrium und Chlorkalium wirken nicht auf Stärke[2]).

Bei Einwirkung von Ammoniak auf Stärke sollen sich gleiche Aequivalente derselben zu einem basischen Körper vereinigen (Blondeau)[3]).

In Kupferoxyd-Ammoniak schwellen die Stärkmehlkörnchen auf, und nehmen Kupferoxyd auf, ohne sich zu lösen; diese Verbindung löst

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. 164, S. 146. — [2]) Payen, Compt. rend. Bd. 61, S. 512; Jahresber. 1865, S. 596. — [3]) Compt. rend. Bd. 59, S. 403.

Digitized by Google

sich allmählich in überschüssigem Ammoniak wie in verdünnten Säuren, wobei im letztern Fall die äussere Hülle von jedem Körnchen bedeutend vergrössert zurückbleibt. Stärkmehl löst sich beim Erwärmen in Glycerin, Alkohol scheidet es aus dieser Lösung modificirt ab.

Lösliches Stärkmehl.

Isomere Modification des Stärkmehls. Zuerst von Biot als Dextrin bezeichnet. Uebergangsproduct des Stärkmehls zum Dextrin, in welches das gewöhnliche Stärkmehl sich zuerst verwandelt und welches seinerseits dann in Dextrin übergeht [1]).

Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_{24}H_{20}O_{20}$. — Bei Einwirkung von Chlorzink, von verdünnten Säuren und Alkalien, sowie von Diastase auf Stärkmehl verlieren die Körnchen bald ihre organisirte Structur, es bildet sich zuerst eine nur im heissen Wasser lösliche, beim Erkalten sich ausscheidende Substanz (Amidulin von Schulze [2]), welche bei weiterer Einwirkung in lösliches Stärkmehl übergeht. Eisessig wirkt ähnlich, ohne aber die Stärkekörnchen zuerst zu desorganisiren. Zur Darstellung dieser Modification lässt man 1 Thl. Stärkmehl mit einem Gemenge von $^2/_3$ Thl. gewöhnlicher und $^1/_4$ Thl. rauchender Salpetersäure 24 Stunden stehen, versetzt dann die klare durchsichtige Masse mit Weingeist und wäscht den Niederschlag auch mit Weingeist ab.

Oder man mischt 3 Thle. Stärke mit 2 Thle. Schwefelsäurehydrat und versetzt nach $^1/_2$ Stunde wieder mit Weingeist, oder man erhitzt 1 Thl. Stärke mit 4 Thle. Eisessig im zugeschmolzenen Glasrohr 4 Stunden auf 100°, und fällt dann mit Weingeist.

Lässt man auf Kleister verdünnte Säuren oder Diastase einwirken, bis die Masse durch Jod nur noch violett gefärbt wird, scheidet dann die Säure durch Sättigen mit einer Base ab, oder zerstört die Wirkung der Diastase durch Erhitzen, so fällt Alkohol jetzt lösliches Stärkmehl.

Durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Weingeist wird das lösliche Stärkmehl gereinigt.

Das durch Fällen erhaltene lösliche Stärkmehl ist ein weisses Pulver; das mit Eisessig dargestellte hat noch die Structur der Stärkekörnchen, das andere ist structurlos; aus der wässerigen Lösung bleibt es beim Eindampfen als durchsichtige gummiartige Masse zurück.

Es ist in kaltem und heissem Wasser löslich, unlöslich in Alkohol; die wässerige Lösung hat das Drehungsvermögen $[\alpha] = + 211^0$; das Vermögen der Lösung verändert sich nicht beim Stehen. Jod färbt die Lösung blau, ohne sie zu fällen. Alkohol, Barytwasser, Kalkwasser und Gerbsäure fällen die lösliche Stärke. Diastase und verdünnte Säuren führen die lösliche Stärke leicht in Dextrin und Zucker über; Schwefelsäurehydrat und Chlorzinklösung bewirken die Umwandlung nicht.

---

[1]) Béchamp, Compt. rend. Bd. 37, S. 134; Jahresber. 1854, S. 622; 1856, S. 670. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 44, S. 178.

Digitized by Google

Nitrostärkmehl.

Xyloidin. Salpetersäurestärkmehl. Nitroamidon. Pyroxam[1]).

Zusammensetzung: $C_{24}H_{19}(NO_4)O_{20}$ oder $C_{24}H_{19}O_{19}.NO_5$. Dieser Körper, von Braconnot 1833 dargestellt, wurde von Pelouze zuerst näher untersucht. Wird trocknes Stärkmehl mit Salpetersäure von 1,52 specif. Gewicht (1 Thl. Stärke mit 5 bis 8 Thln. Säure) in einem Mörser zusammengerieben, so entsteht ohne Gasentwickelung sogleich eine gelatinöse durchscheinende Masse; setzt man rasch Wasser hinzu (auf 1 Thl. Stärke 20 bis 30 Thle. Wasser), so scheidet sich Xyloidin als weisse körnige Masse ab, welche mit Wasser abgewaschen und getrocknet wird.

Das Xyloidin ist ein weisses geruchloses neutrales Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Essigäther, Aceton und Benzol; in kochendem Wasser backt es etwas zusammen, ohne sich zu lösen. Es löst sich schwierig in reinem Essigsäurehydrat ($C_4H_4O_4$), leichter in einer Mischung desselben mit $^1/_{10}$ Trihydrat ($C_4H_4O_4 + 2HO$). Es detonirt beim Schlagen auf dem Amboss schwach; erhitzt schmilzt es zuerst und verbrennt bei 180^0 lebhaft, aber mit Zurücklassung von Kohle. Jod färbt Xyloidin gelb; Brom wirkt nicht darauf ein. Salpetersäurehydrat löst es leicht, nach kurzer Einwirkung haben sich dann neue Producte (Xyloidinsäure, S. 17) gebildet, auf Zusatz von Wasser scheidet sich nun kein Xyloidin mehr ab. Schwefelsäurehydrat löst es ohne Schwärzung; verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht darauf ein. Kalilauge löst nach Ballot unter Zersetzung einen Theil des Xyloidins, während ein verschieden zusammengesetzter Körper zurückbleibt; Eisenoxydulsalze zersetzen das Xyloidin unter Bildung von löslichem Stärkmehl und Stickoxyd; Schwefelammonium bildet desorganisirtes Stärkmehl, nach Blondeau das dem Stärkmehl isomere Fulminam. Danach zeigt das Xyloidin mehr das Verhalten eines Nitrats, als das einer Nitroverbindung.

Lösliches Salpetersäurestärkmehl oder Xyloidin. Isosalpetersaures Stärkmehl. Wird 1 Thl. Stärke mit 10 bis 12 Thln. Salpetersäurehydrat gemengt, und die gelbe klebrige Flüssigkeit bald mit Wasser gefällt, so bildet sich ein dem Xyloidin ähnlicher und damit isomerer Niederschlag, der die meisten Eigenschaften desselben hat, aber doch nicht damit identisch ist, denn es löst sich vollständig in absolutem Alkohol, in Aether, Holzgeist und Aceton; in wässerigem, selbst 95grädigem Alkohol ist es nicht löslich.

[1]) Braconnot, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 52, S. 290; Pelouze, Compt. rend. Bd. 7, S. 713; Bd. 23, S. 890; Béchamp, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 46, S. 338; Journ. f. prakt Chem. Bd. 68, S. 51.

Digitized by Google

Stärkmehlschwefelsäure.

Entsteht bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Stärkmehl. Je nachdem die Säure in verschiedener Menge (1 Thl. Stärkmehl mit 1½ bis 2½ Thln. Schwefelsäure) oder verschieden lange einwirkt, haben die Producte verschiedene Zusammensetzung. Die freie Säure ist amorph, zerfliesslich, sie wird in wässeriger Lösung beim Erwärmen leicht zersetzt unter Bildung von Schwefelsäure, Zucker und Dextrin. Es sind sehr verschieden zusammengesetzte Salze dargestellt:

$PbO \, . \, S_2O_6 \, . \, C_{36}H_{36}O_{36}$ (Blondeau),
$PbO \, . \, S_2O_6 \, . \, C_{24}H_{24}O_{24}$ (Blondeau),
$BaO \, . \, S_2O_6 \, . \, C_{36}H_{30}O_{30}$ (Fehling),
$BaO \, . \, S_2O_6 \, . \, C_{24}H_{20}O_{20}$ (Fehling),
$BaO \, . \, S_2O_6 \, . \, C_{22}H_{11}O_{11}$ (Fehling).

Es bilden sich auch Salze von anderer Zusammensetzung, welche auf $MO \, . \, S_2O_6$ enthalten: $C_{44}H_{38}O_{38}$; $C_{40}H_{32}O_{32}$; $C_{32}H_{26}O_{26}$; $C_{28}H_{24}O_{24}$; $C_{20}H_{16}O_{16}$; $C_{16}H_{14}O_{14}$. Ob dies zusammengesetztere Verbindungen und in welcher Weise sie zusammengesetzt sind, muss dahin gestellt bleiben [1]).

Dextrin.

Stärkegummi, Dextringummi. Unrein früher als Leiocom bezeichnet. Umwandlungsproduct des Stärkmehls und der Cellulose. Von Biot und Persoz [2]) zuerst beobachtet, von Persoz und Payen [3]) näher untersucht.

Ein im thierischen Organismus vorkommender dem Dextrin ähnlicher oder analoger Körper ist von Scheerer und Limpricht [4]) beobachtet, das Product von Letzterem genauer untersucht.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_{24}H_{20}O_{20}$. Es scheint in vielen Pflanzensäften fertig gebildet vorzukommen [5]); als Umsetzungsproduct des Stärkmehls ist es in vielen Nahrungsmitteln, Brot u. s. w., enthalten. Es findet sich besonders nach Beobachtungen von Pelouze und Cl. Bernard auch im Blut der Lungen und anderer Organe bei Carnivoren wie bei Herbivoren; auch im Darminhalte soll es vorkommen.

Das Dextrin ist eine durchsichtige meistens gelbliche gummiartige Masse mit muschligem Bruch von 1,52 specif. Gewicht (das Leiocom ist ein gelbes Pulver). Das reine Dextrin löst sich leicht schon in kaltem Wasser [6]);

---

1) Blondeau de Carolles, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 33, S. 439; Fehling, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 55, S. 13. — 2) Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 52, S. 72. — 3) Ebend. Bd. 55, S. 225. — 4) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 133, S. 297. — 5) Busse, Archiv d. Pharm. [2] Bd. 127, S. 214.

6) Specif. Gewicht der Lösung bei 11,9 Proc. Dextrin = 1,048
" " " " " 23,7 " " = 1,096 (Graham u. Hofmann).

Digitized by Google

es löst sich selbst beim Erhitzen nicht in Alkohol von 0,837 bis 0,880 specif. Gewicht; 100 Thle. Alkohol von 0,910 specif. Gewicht nehmen in der Siedhitze etwa 3 Proc., in der Kälte 1 Proc. davon auf; Alkohol von 0,950 specif. Gewicht löst beim Sieden etwa $^1/_3$, in der Kälte $^1/_6$ des Gewichts an Dextrin; aus einer siedenden Lösung in wässerigem Alkohol scheidet es sich beim Erkalten als Syrup aus; durch starken Alkohol wird es aus der wässerigen Lösung gefällt. In wässeriger Lösung ist das Rotationsvermögen $[\alpha] = + 118^0 68'$ [1]). — Jod färbt reines Dextrin nicht.

Das Dextrin bildet sich aus Stärkmehl bei Gegenwart von Wasser durch Einwirkung von Sonnenlicht, Wärme, verdünnten Säuren oder Fermenten (Diastase, Speichel, Pepsin, Galle und anderen Thierstoffen), aus Cellulose durch Einwirkung von Schwefelsäurehydrat und Wasser. Das bei der schleimigen Gährung, sowie zuweilen bei der Milchsäuregährung aus Zucker entstehende Gummi ist dem Dextrin ähnlich aber nicht damit identisch; es dreht die Polarisationsebene auch nach rechts, und bildet mit Salpetersäure keine Schleimsäure, giebt aber mit alkalischer Kupferlösung einen hellblauen Niederschlag, der sich auch beim Kochen nicht verändert (Brüning) [2]).

Unreines Dextrin wird dargestellt, indem man Stärkmehl längere Zeit auf 150° bis 200° erhitzt, bis es sich ganz in Wasser löst (geröstete Stärke oder Leiocom). Zweckmässiger werden 1000 Thle. Stärkmehl mit 300 Thle. Wasser und 1 Thl. Salpetersäure gemengt, an der Luft getrocknet, und die trockne Masse zuerst auf 60° bis 80°, zuletzt auf 100° bis 110° erhitzt; das so erhaltene Dextrin ist weniger gelb als das ohne Zusatz von Säuren durch stärkeres Erhitzen dargestellte.

Verdünnte Säuren verwandeln den Stärkekleister beim Kochen in Dextrin; gewöhnlich wendet man Schwefelsäure an; man erhitzt ein Gemenge von 1 Thl. Schwefelsäure mit 5 Thln. Wasser, und setzt dann allmählich 4 Thle. Stärkmehl hinzu, welches vorher mit 5 Thln. Wasser angerührt ist, man erhitzt nur kurze Zeit auf 80° bis 90°, weil bei längerem Erhitzen oder höherer Temperatur das Dextrin in Zucker übergeht. Nach beendigter Reaction wird die Säure mit Kreide oder kohlensaurem Baryt gesättigt und das Filtrat im Wasserbad abgedampft. In neuerer Zeit erhitzt man das Gemenge von Stärke und verdünnter Schwefelsäure kurze Zeit im geschlossenen Raum auf 110° bis 150°; hierbei wird indessen sich wohl immer zugleich Glucose bilden.

Mittelst Diastase erhält man Dextrin, indem man 5 Thle. Gerstenmalz mit 400 Thln. Wasser versetzt langsam auf 60° erwärmt, dann 100 Thle. Stärkmehl zusetzt und auf 65° bis 75° so lange erwärmt, bis das Gemenge dünnflüssig ist und Jod es nicht mehr bläut; man erhitzt dann rasch auf nahe 100°, um die Diastase unwirksam zu machen, filtrirt und verdampft zur Trockne. Um den beigemengten Zucker und das Stärkmehl zu entfernen, löst man das Dextrin in wenig Wasser und setzt

---

[1]) Nach Béchamp + 176°, während das Dextrin aus Cellulose nach ihm das Drehungsvermögen — 88°,9′ hat. — [2]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 104, S. 198.

Digitized by Google

40procentigen Alkohol zu, wobei der Zucker gelöst bleibt; der Niederschlag wird dann mit Wasser gelöst, welches nur Dextrin aufnimmt, Stärkmehl aber ungelöst lässt; durch Behandeln mit Knochenkohle kann das Dextrin nöthigenfalls entfärbt werden.

Man hat zahlreiche andere Vorschriften, um Stärkmehl mittelst Säuren oder Diastase in Dextrin überzuführen; sie sind im Wesentlichen nicht verschieden; es ist dabei Rücksicht zu nehmen, dass zu lange andauernde Einwirkung das Dextrin weiter in Glucose überführt. Aus Cellulose entsteht Dextrin durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure, wenn die Masse nach Verdünnen mit Wasser kurze Zeit erwärmt wird.

Das Dextrin wird durch Erhitzen unter Zersetzung dunkler; es bilden sich hier Assamar von Reichenbach und Pyrodextrin von Gélis; dies sind allgemein auftretende nicht näher studirte Producte der Röstung. Bei 225° schmilzt Dextrin, bei höherer Temperatur bilden sich ähnliche Producte der trocknen Destillation wie aus Zucker.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren, durch Einwirkung von Diastase und ähnlichen Fermenten geht das Dextrin leicht in Glucose über (vergl. S. 16).

Verdünnte Salpetersäure verwandelt es beim Kochen in Oxalsäure, wobei sich wahrscheinlich auch Zuckersäure und Weinsäure bilden; Schleimsäure entsteht hierbei nicht. Das Dextrin löst sich in 5 Thln. höchst concentrirter Salpetersäure; auf Zusatz von Schwefelsäurehydrat scheidet sich Binitrodextrin[1]) $C_{12}H_8O_8 . 2NO_5$, als klebrige Masse ab, welche durch Reiben mit Wasser und Abwaschen als pulveriger Körper erhalten wird; es löst sich in Alkohol von 90 Proc., beim Verdunsten bleibt es als harte glasartige Masse zurück.

Mit verdünnter Kalilauge gekocht geht Dextrin nicht in Zucker über.

Dextrin giebt mit wässerigem Kali und Kupfervitriol eine dunkelblaue Lösung, aus welcher sich erst beim Erwärmen auf 85° Kupferoxydul abscheidet (nach anderen Angaben reducirt reines Dextrin Kupferoxyd auch beim Erwärmen nicht); nach Kemper reduciren nur concentrirtere Lösungen von Dextrin das Kupferoxyd, verdünntere nicht.

Die wässerige Lösung von Dextrin wird durch Barytwasser nicht gefällt; die Lösungen von Dextrin und Baryt in Holzgeist geben gemengt einen weissen Niederschlag, $2BaO . C_{24}H_{18}O_{18}$, der in Holzgeist unlöslich, in Wasser aber löslich ist. Kalkwasser fällt schon die wässerige Dextrinlösung. Bleizucker und Bleiessig fällen die wässerige und weingeistige Lösung erst bei Zusatz von Ammoniak; es bilden sich $2PbO . C_{12}H_9O_9$ oder $4PbO . C_{24}H_{18}O_{18}$.

Auch Zinnchlorür fällt die Lösung von Dextrin, schwefelsaures Eisenoxyd aber nicht.

---

[1]) Das aus Cellulose dargestellte Dextrin bildet nach Béchamp ein ähnliches Nitrodextrin, welches sich wenig in 90procentigem Alkohol löst, leichter bei Zusatz von etwas Aether.

Digitized by Google

Die beim Erhitzen von Dextrin mit Essigsäure oder Buttersäure entstehenden Verbindungen scheinen mit den aus Glucose erhaltenen identisch zu sein.

Das Dextrin wird statt des arabischen Gummi als Verdickungsmittel verwendet; eine Lösung von Dextrin und Zucker ist die beim Einmaischen von Getreide behufs der Bier- oder Branntweinfabrikation erhaltene Würze.

Glykogen.

Zuckerbildende Substanz der Leber. Thierisches Amylum. Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}O_{10} + 2HO$ oder $C_{24}H_{20}O_{20} + 4HO$. Das Glykogen wurde (1856) von Cl. Bernard [1]) in der Leber und später in der Placenta entdeckt; es findet sich im normalen Zustande unabhängig von der Nahrung constant in der Leber; bei Krankheiten dieses Organs sowie bei Ernährungskrankheiten überhaupt verschwindet es.

Zur Darstellung des Glykogen wird frische zerkleinerte Leber in siedendes Wasser gebracht und damit 1 Stunde lang gekocht, dann filtrirt und durch Alkohol gefällt; der Niederschlag, welcher noch Eiweiss und Fett enthält, wird mit concentrirter Kalilauge gekocht, so lange sich noch Ammoniak entwickelt; die Flüssigkeit wird nach dem Filtriren nochmals mit Alkohol gefällt, der Niederschlag durch mehrmaliges Auflösen in Essigsäure oder kalter und sehr verdünnter Salpetersäure und Fällen mit Alkohol gereinigt. — Oder man kocht die Leber mit wenig Wasser aus und fällt das erkaltete Filtrat mit viel Eisessig, wobei sich fast reines Glykogen abscheidet.

Man kann das Glykogen auch so darstellen, dass man in die Pfortader langsam Wasser einspritzt, dann fliesst zuerst eine blutrothe Flüssigkeit ab, die man nicht benutzt, später erscheint das Abfliessende schwach gefärbt oder weiss; durch Aufkochen dieser Flüssigkeit, Filtriren und Fällen des Filtrats mit Alkohol erhält man das Glykogen [2]).

Das Glykogen ist ein weisses mehlartiges geschmack- und geruchloses unter dem Mikroskop structurloses Pulver; bei 100° C. getrocknet ist es $C_{24}H_{20}O_{20}$; in kaltem Wasser quillt es kleisterartig auf und bildet mit demselben eine opalisirende Flüssigkeit. In Alkohol und Aether ist es unlöslich. Von Jod wird es violett oder braunroth gefärbt. — Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in eine dem Xyloidin ähnliche Substanz; mit verdünnter Salpetersäure gekocht giebt es Oxalsäure; durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, sowie durch Einwirkung von Diastase, Speichel, Blut, Lebersaft und anderen Fermenten geht es in Glukose über, es löst sich in Kupferoxyd-Ammoniak und wird durch Säuren daraus wieder gefällt. Es reducirt weinsaures Kupferoxyd-Kali nicht. — Die wässerige Lösung giebt mit Bleiessig einen weissen Niederschlag.

Das Glykogen ist demnach ein der Stärke, mehr noch dem Dextrin

[1]) Bernard, Compt. rend. Bd. 44, S. 578. 1325; Jahresber. 1857, S. 552; Sanson, Ebendas. S. 553; Pelouze, Compt. rend. Bd. 44, S. 1159, 1323; Kékulé, Jahresber. 1858, S. 570; v. Gorup-Besanez, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 118, S. 227. — [2]) Kékulé erhielt aus Kaninchenleber 2 Proc. Glykogen.

Digitized by Google

oder Inulin ähnlicher Körper, der in dem Ernährungsprocess offenbar eine wichtige Rolle spielt.

Lichenin.

Flechtenstärkmehl. Moosstärke[1]). Ein dem Pflanzenschleim näher als dem Stärkmehl stehender Körper.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_{24}H_{20}O_{20}$. Es kommt besonders in dem isländischen Moos *Cetraria islandica*, in verschiedenen Parmelia-Arten, überhaupt in vielen Flechten und auch in mehreren Algen vor. Es findet sich in den Zellen nicht in einzelnen Körnern, sondern als aufgequollene Masse. Zur Darstellung von Lichenin wird isländisches Moos nach einander mit Aether, Alkohol und mit verdünnter Lösung von reinem oder kohlensaurem Natron ausgezogen; der Rückstand wird mit Wasser ausgekocht, heiss filtrirt und mit Alkohol gefällt; durch wiederholtes Auflösen in heissem Wasser und Fällen mit Alkohol wird er gereinigt.

Oder man zieht das Moos mit viel rauchender Salzsäure aus, verdünnt, filtrirt und fällt mit Alkohol; der Niederschlag wird durch überschüssigen absoluten Alkohol wasserfrei erhalten, worauf durch fliessendes Wasser die anhängende Salzsäure entfernt wird.

Das Lichenin ist eine farblose oder schwach gelbe spröde harte, auf dem Bruch glasige Masse, fast geruch- und geschmacklos. Es quillt in kaltem Wasser auf, löst sich beim Kochen damit, beim Erkalten Gallerte bildend. In Alkohol und Aether ist es unlöslich. Jod färbt es grünlich oder blau. Durch Kochen mit Salpetersäure bildet es Oxalsäure, keine Schleimsäure. Bei Behandlung mit kalter concentrirter oder kochender verdünnter Schwefelsäure giebt es eine nicht näher untersuchte Glycose. In concentrirter Salzsäure quillt es zur glashellen Gallerte auf; Alkohol fällt wieder unverändertes Lichenin. Es löst sich in wässerigem reinem oder kohlensaurem Alkali, auch in Baryt- und Kalkwasser; die Lösung wird durch Säuren nicht gefällt. Die heisse wässerige Lösung von Lichenin wird durch Bleiessig gefällt, der Niederschlag $4PbO . C_{24}H_{20}O_{20}$ ist weiss. Auch Gerbsäure fällt Licheninlösung.

Inulin.

Helenin. Alantin. Menyanthin. Synantherin. Sinistrin[2]). Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_{24}H_{20}O_{20}$. Diese von Valentin Rose entdeckte zwischen Stärkmehl und Gummi stehende Substanz findet sich in vielen Pflanzen, vorzugsweise in den Wurzeln derselben, so besonders von *Inula Helenium*, *Helianthus tuberosus*, *Cichorium Intybus*,

---

[1]) Guérin-Varry, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 56, S. 247; Mulder, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 15, S. 299; Knop u. Schnedermann, Ebendas. Bd. 40, S. 389. — [2]) Payen, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 26, S. 102; Marquart, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 10, S. 92; Mulder, Ebend. Bd. 28, S. 278; Dubrunfaut, Compt. rend. Bd. 42, S. 803.

Digitized by Google

Leontodon taraxacum, in reichlicher Menge namentlich in den Wurzelknollen der Dahlien, aus welchen es daher leicht zu gewinnen ist. Man zerreibt die frischen Knollen und presst sie aus; der Saft erstarrt in einigen Stunden durch Ausscheidung des Inulins zu einem steifen Brei, den man auswäscht und trocknet.

Oder man wäscht die zerriebenen Knollen auf einem Haarsieb unter einem schwachen Wasserstrahl, wonach aus der milchigen Flüssigkeit sich allmählich das Inulin absetzt. Man erhält das Inulin auch durch Auskochen der Knollen mit Wasser, Eindampfen des Filtrats und Erkalten, oder indem man die gallertartige Masse mit Alkohol versetzt, wobei es sich rein abscheidet. In ähnlicher Weise wie aus Dahlienknollen kann das Inulin aus Alantwurzeln, aus den Knollen von *Helianthus tuberosus* u. a. m. dargestellt werden.

Das Inulin ist, mit kaltem Wasser dargestellt, ein weisses dem Stärkmehl ähnliches Pulver von organischer Structur (Synantherin); aus heissem Wasser abgeschieden ist es eine durchscheinende amorphe Masse (Sinistrin); es ist geschmack- und geruchlos, sehr hygroskopisch, quillt in kaltem Wasser auf, indem sich eine nur geringe Menge löst (1 Thl. in 200 Thln. Wasser von 10° und in 500 Thln. von 0°); es löst sich leicht in heissem Wasser, die concentrirte Lösung ist schleimig, nicht kleisterartig; beim Erkalten scheidet sich das weisse Inulin ab. Die wässerige Lösung hat das Rotationsvermögen $[\alpha]$ — 34,4°. Es ist in Alkohol und Aether unlöslich. Es wird durch Jod nicht blau gefärbt.

Das Inulin schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung nach Payen bei 168°, nach Braconnot schon etwas über 100°; mit Wasser längere Zeit gekocht verwandelt es sich in Levulose; die gleiche Umwandlung bewirken verdünnte Säuren.

Mit verdünnter Salpetersäure gekocht giebt es Oxalsäure, vielleicht Zuckersäure, aber keine Schleimsäure. Es reducirt in der Wärme besonders bei Zusatz von Ammoniak Blei- Kupfer- und Silbersalze.

Diastase verändert das Inulin nicht; durch Hefe wird es nicht in Gährung versetzt.

Inulin löst sich in Kalilauge, und fällt auf Zusatz von Säuren unverändert nieder; die wässerige Lösung von Inulin wird durch Barytwasser gefällt, durch neutrales oder basisches Bleiacetat erst auf Zusatz von Ammoniak. Es löst sich in basisch-schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak.

Paramylon.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_{24}H_{20}O_{20}$. Ein dem Stärkmehl, zum Theil der Cellulose ähnliche Substanz, welche sich in einer im Wasser lebenden Infusorienart, *Euglena viridis*, findet[1]). Man erhält das Paramylon durch Ausziehen der zuerst mechanisch gereinigten Eugleneen mit Aether, Weingeist und kochender weingeistiger Salzsäure und

[1]) Gottlieb, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 75, S. 51.

Digitized by Google

darauf folgendes Abschlämmen. Es bildet weisse Körner, kleiner als die von Weizenstärke; es ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, wässerige Alkalien lösen es, aus dieser Lösung wird es durch Säuren gallertartig gefällt und bildet dann nach dem Trocknen durchscheinende zähe Stücke. Jod färbt es nicht. Es wird durch Erhitzen zersetzt. Salpetersäure giebt damit Oxalsäure, mit concentrirter Salzsäure gekocht giebt es gährungsfähigen Zucker; verdünnte Schwefelsäure bewirkt erst nach langem Kochen die Umwandlung. Diastase wirkt nicht darauf ein.

Gummi.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine Anzahl isomerer Kohlehydrate, die ähnliche physikalische und zum Theil auch ähnliche chemische Eigenschaften zeigen; sie sind amorph, lösen sich in Wasser oder quellen nur darin auf, einen Schleim bildend, sind unlöslich in Alkohol und werden durch verdünnte Säuren in Glucose verwandelt. Sie finden sich hauptsächlich und häufig im Pflanzenreiche; nach Städeler findet sich Gummi jedoch auch im Maikäfer, in der Seidenraupe, der Leber und den Kiemen der Flusskrebse. Man kann die Gummiarten in zwei Gruppen scheiden, in Wasser lösliches Gummi, und darin nur aufquellendes Gummi. Alle diese Körper sind nur unvollständig untersucht.

Arabisches Gummi.

Gummi arabicum. Arabin. Gummisäure[1]). — Bei 120° bis 130° getrocknet ist die Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_{24}H_{20}O_{20}$. — Das Gummi findet sich sehr verbreitet im Pflanzenreich, besonders reichlich in verschiedenen Acacia- und Mimosa-Arten; es fliesst zum Theil freiwillig aus und erhärtet dann auf der Rinde; in dieser Weise wird das aus Arabien, Aegypten u. a. O. kommende Gummi arabicum und Gummi Senegal erhalten. Dieses Gummi bildet mehr oder weniger farblose oder gelbliche durchsichtige oder durchscheinende glasglänzende Stücke mit muschligem Bruch. Die Masse besteht wesentlich aus Arabinsäure oder Gummisäure verbunden mit Kalk, Magnesia und Kali. Um die Basen abzuscheiden, versetzt man die concentrirte wässerige Gummilösung mit etwas Salzsäure, und darauf mit Alkohol, und wäscht den Niederschlag mit Alkohol aus. Durch wiederholtes Auflösen in Wasser, Versetzen mit Salzsäure und Fällen mit Alkohol wird die Gummisäure rein erhalten.

Die Arabinsäure ist amorph, feucht milchweiss, trocken glasartig durchsichtig. Die feuchte Arabinsäure löst sich leicht in kaltem Wasser; getrocknet quillt sie in Wasser nur auf (vielleicht weil in Metagummi-

---

[1]) Guérin-Varry, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 49, S. 248; Bd. 51, S. 222; Fremy, Compt. rend. Bd. 50, S. 124; Chem. Centralbl. 1860, S. 607; Neubauer, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 62, S. 193; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 102, S. 105; Pharm. Centralbl. 1854, S. 637; 1855, S. 376.

Digitized by Google

säure übergegangen, s. S. 28), löst sich aber sogleich bei Zusatz einer Base. Die wässerige Lösung von reinem Arabin wird durch Weingeist erst auf Zusatz von etwas Salzsäure oder Salpetersäure oder von etwas Salzlösung gefällt.

Auch durch Dialyse der mit etwas Salzsäure versetzten Gummilösung lassen sich die Basen von Gummi trennen, wobei reine Arabinsäure auf dem Dialysator zurückbleibt (Graham). Die wässerige Lösung des Gummi hat das Rotationsvermögen $[\alpha]$ — 36^0.

Das Arabin ist unlöslich in Aether. Das bei 100^0 getrocknete Arabin, $C_{12}H_{10}O_{10} + HO$, verliert das letzte Atom Wasser erst bei 120^0 bis 130^0.

Das Arabin ist eine schwache Säure, röthet Lackmus, daher Fremy es Gummisäure nennt; eine concentrirte Lösung zersetzt beim Kochen das kohlensaure Natron. Die Verbindungen der Gummisäure mit Kali, Baryt und Kalk sind in Wasser löslich, werden aber durch Weingeist gefällt. Neubauer erhielt die Salze:

$$2\,KO\,.\,3\,C_{12}H_{10}O_{10};\quad BaO\,.\,C_{12}H_{10}O_{10};\quad CaO\,.\,C_{12}H_{10}O_{10}.$$

Durch Fällen von Kalksalz oder Bleisalz unter Zusatz von Ammoniak bildet sich

$$CaO\,.\,3\,C_{12}H_{10}O_{10} + 2\,HO;\quad 4\,PbO\,.\,3\,C_{12}H_{10}O_{10}.$$

Das natürliche arabische Gummi ist ein saures Salz von Kali und Kalk[1]), seine wässerige Lösung reagirt sauer; es hinterlässt beim Verbrennen etwa 2 bis 3 Procent Asche. Gummisäure, wie arabisches Gummi, verwandeln sich bei 120^0 bis 130^0 in Metagummisäure oder deren Salz (s. S. 28), wodurch sie in kaltem Wasser unlöslich werden. Bei höherer Temperatur schmilzt es und wird zersetzt unter Verbreitung des Geruchs nach gebranntem Zucker. Die wässerige Lösung von Gummi wird an der Luft leicht sauer; Fermond[2]) bemerkte hierbei die Bildung eines eigenthümlichen Zuckers, der wie Glucose rechts polarisirt, aber um die Hälfte schwächer, und mit Salpetersäure nicht Schleimsäure giebt.

Chlor zersetzt Gummi; Jod färbt es nicht; beim Erhitzen von Jod mit Gummi und Kalibicarbonat soll sich Jodoform bilden.

Wird auf concentrirten Gummischleim eine Schicht Schwefelsäurehydrat gegossen, so bildet sich Metagummisäure. Bei Einwirkung verdünnter Schwefelsäure verwandelt sich die Gummilösung langsam in der Kälte, rascher in der Wärme in Glucose oder eine ähnliche Zuckerart, nachdem zuerst wie es scheint Dextrin sich gebildet hatte. Beim Zusammenreiben mit starker Salpetersäure löst sich das Gummi, auf Zusatz von Wasser scheidet sich amorphes Nitrogummi, $C_{12}H_9O_9\,.\,NO_5$, ab. Wird das Gummi mit mehr Salpetersäure und dann mit Schwefelsäure behandelt, so fällt auf Zusatz von Wasser Dinitrogummi $C_{12}H_8O_8\,.\,2\,NO_5$ nieder.

---

[1]) 4 Thle. kaltes Wasser lösen etwa 4 Thle. arabisches Gummi oder 1 Thl. Senegalgummi; in heissem Wasser ist es nicht viel leichter löslich als in kaltem Wasser; die schleimige Lösung ist das Mucilago Gummi arabici. — [2]) Berthelot, Traite de chim. organ. Bd. II, S. 250.

Digitized by Google

Wird Gummi mit wässeriger Salpetersäure erwärmt, so entsteht Schleimsäure neben etwas Zuckersäure, Weinsäure und Oxalsäure.

Mit Kalihydrat erhitzt bildet Gummi Oxalsäure; beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 150° bildet sich eine stickstoffhaltende Substanz.

Hefe, Speichel, Magensaft u. s. w. veranlassen keine Gährung von Gummilösung; wird wässerige Gummilösung mit Kreide und Käse versetzt, so entsteht neben etwas Milchsäure auch Alkohol, aber weder Mannit noch Glycerin.

In einer angesäuerten Albuminlösung bildet sich auf Zusatz von wenig Gummi ein Niederschlag, der auf Zusatz von mehr Gummi wieder verschwindet, wonach die Flüssigkeit beim Erhitzen flockig gerinnt.

Das arabische Gummi findet wegen der schleimigen Beschaffenheit seiner Lösung (Mucilago, Gummischleim) vielfach Anwendung, um Körper in Wasser suspendirt zu erhalten; so dient es bei der Dinte, um das gerbsaure Eisensalz in der Flüssigkeit schwebend zu erhalten; bei den Oelemulsionen ist das Oel durch den Gummischleim fein vertheilt; es dient weiter als Verdickungsmittel, zum Kleben u. s. w. Der Gummischleim wird durch Borax dickflüssig, auf Zusatz von Säuren aber wieder dünnflüssig; durch Kieselfeuchtigkeit wird er gefällt, auf Zusatz von Eisenchlorid oder schwefelsaurem Eisenoxyd erstarrt er gallertartig.

Cerasinsäure.

Metagummisäure[1]), $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_{24}H_{20}O_{20}$. Das aus den gewöhnlichen Obstbäumen, Kirschen u. s. w. ausfliessende Gummi ist ein Gemenge von dem löslichen Kalksalz der Gummisäure (Arabin) und dem nur aufquellenden Kalksalz der Metagummisäure (Cerasin), welche beide sich daher durch kaltes Wasser trennen lassen. Die Metagummisäure, aus dem Cerasin durch Behandlung des Schleims mit Salzsäure und Weingeist abgeschieden, ist nach Fremy und Gélis identisch mit der durch Wärme oder durch Einwirkung von Schwefelsäurehydrat aus Gummisäure entstehenden Metagummisäure.

Metagummisäure wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert; bei Zusatz von etwas Alkali bilden sich aber lösliche gummisaure Salze. Kochende Salpetersäure oxydirt das Cerasin in gleicher Weise wie das Arabin.

Bassorin[2]).

Traganthin. — Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_{24}H_{20}O_{20}$. Findet sich in Traganthgummi (von *Astragalus verus* und *A. creticus* aus dem Orient kommend), in Bassoragummi (von gewissen Acacia-Arten abstammend), in Acajougummi, in *Gummi simarubae* und anderen Gummiarten. Man hat den in kaltem Wasser unlöslichen in warmem Wasser aufquellenden

[1]) Vergl. Guérin-Varry u. Fremy, Literatur s. S. 26. — Gélis, Compt. rend. Bd. 44, S. 144; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 71, S. 378. — [2]) Guérin-Varry, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 49, S. 248; Bd. 51, S. 222; Mulder, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 15, S. 297; Bd. 37, S. 338; Schmidt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 51, S. 33.

Digitized by Google

Theil der genannten Gummiarten als Bassorin bezeichnet; es wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zu einem krystallisirbaren nicht gährungsfähigen Zucker; Salpetersäure giebt damit hauptsächlich Schleimsäure. Mit wässerigem Kali gekocht verwandelt es sich in ein lösliches dem arabischen Gummi ähnliches und vielleicht damit identisches Gummi.

Pflanzenschleim.

Vegetabilische Gallerte [1]). — Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_{24}H_{20}O_{20}$. Ein im Pflanzenreich sehr verbreiteter dem Gummi ähnlicher Körper, der seinen Eigenschaften nach dem Bassorin nahe steht, vielleicht damit identisch ist. Er findet sich besonders in den Eibischwurzeln (von *Althaea officinalis*), den Salepwurzeln (Knollen mehrerer Orchis-Arten), dem Samen von *Plantago Psyllium*, dem Leinsamen, den Quittenkernen, der Rinde und den Blättern der Linde und Ulme; einzelne Algen, wie Knorpeltang (*Sphaerococcus crispus*) und Zuckertang (*Fucus sacharinus*), bestehen fast ganz aus solchem Schleim. Nach Frank [2]) findet sich der Pflanzenschleim in manchen Pflanzen in löslicher, in anderen in unlöslicher Form; durch die Unlöslichkeit und die organisirte Form stehen manche dem Stärkmehl und der Cellulose nahe.

Zur Darstellung des Pflanzenschleims werden Floh- oder Leinsamen oder Quittenkerne mit kaltem Wasser übergossen und öfter umgeschüttelt; die schleimige Flüssigkeit wird dann abgegossen, aufgekocht, filtrirt, etwas eingedampft, und mit Weingeist versetzt; die abgeschiedene Masse lässt man nach dem Abgiessen in etwas Wasser aufquellen und schüttelt sie dann wiederholt mit Salzsäure haltendem Weingeist, so lange noch Kalk sich löst. Nach dem Trocknen ist der Schleim eine hornartige meistens gefärbte Masse, er quillt in kaltem Wasser stark auf, ohne sich zu lösen.

Durch Zusatz von verdünnten Säuren oder Alkalien wird Quittenschleim coagulirt, der Schleim von Flohsamen wird nicht verändert. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird der Schleim dünnflüssig, und bei fortgesetzter Einwirkung soll sich Gummi und Zucker bilden. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure bildet sich Oxalsäure, und nach älteren Angaben auch Schleimsäure.

Der Pflanzenschleim findet in der Medicin mehrfache Anwendung, die durch Einwirkung von kaltem oder warmem Wasser auf die genannten Pflanzenstoffe erhaltenen schleimigen Flüssigkeiten dienen zum Verdicken, Einhüllen und Suspendiren anderer Substanzen.

Evernin.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{14}O_{14}$. Ein dem Gummi sich anschliessender Körper, von Stüde [3]) aus der *Evernia prunastri* durch Maceriren mit Natronlauge und Fällen mit Alkohol erhalten. Es ist ein

[1]) Literatur s. unter Bassorin. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 95, S. 479.
[3]) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 131, S. 241.

Digitized by Google

gelblichweisses geruch- und geschmackloses amorphes Pulver, das in kaltem Wasser aufquillt, in warmem Wasser sich leicht löst, es ist unlöslich in Alkohol oder Aether. Es löst sich in Natronlauge und in verdünnten Säuren; Jod färbt es nicht, verdünnte Säuren wandeln es rasch in Glycose um.

Zuckerarten.

So bezeichnet man eine Reihe von Kohlehydraten, welche durch Bierhefe mehr oder weniger leicht in geistige Gährung versetzt werden; sie theilen sich den Eigenschaften und der Zusammensetzung nach in zwei Hauptgruppen: 1. Sacharose; 2. Glucose. An diese schliesst sich eine Reihe von süssschmeckenden zuckerähnlichen aber nicht gährungsfähigen Kohlehydraten an. Als Anhang kann man endlich Mannit und ähnliche Körper anreihen, die der Zusammensetzung nach freilich nicht Kohlehydrate, auch im gewöhnlichen Sinne nicht gährungsfähig sind, in sonstigem Verhalten doch den Zuckerarten ähnlich sich zeigen.

1. Sacharose. Rohrzuckergruppe: $C_{12}H_{11}O_{11}$.

Rohrzucker. Sacharose.	Melezitose.
Parasacharose.	Mycose. Trehalose.
Melitose.	Milchzucker.

Diese Zuckerarten haben getrocknet die Formel $C_{12}H_{11}O_{11}$; sie polarisiren rechts, werden durch Alkalien selbst in der Wärme nicht leicht verändert, durch Säuren werden sie in Glucose umgewandelt; sie reduciren das weinsaure Kupferoxyd-Kali langsam und werden durch Bierhefe langsam in Gährung versetzt.

Der Milchzucker gehört nur theilweise hierher, oder bildet den Uebergang zur folgenden Gruppe, insofern er bei 100⁰ getrocknet die Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}O_{12}$, bei 130⁰ die Formel: $C_{12}H_{11}O_{11}$ hat, und in seinem Verhalten gegen Säuren und gegen Hefe sich der Sacharose anschliesst, dagegen bei Einwirkung von Alkalien und von alkalischer Kupferlösung sich ähnlich wie Glucose verhält.

2. Glucose. Krümelzuckergruppe: $C_{12}H_{12}O_{12}$.

Traubenzucker. Glucose.	Maltose.
Levulose. Fruchtzucker.	Galactose. Milchglucose.
Invertzucker.	

Diese Zuckerarten sind optisch activ; mit Ausnahme von Levulose und Invertzucker polarisiren sie rechts; sie werden durch Säuren nicht leicht verändert, Alkalien wirken dagegen rasch zersetzend darauf ein; sie reduciren die alkalische Kupferlösung meistens bald bei gewöhnlicher Temperatur, sogleich beim Erwärmen; sie werden durch Bierhefe schnell in geistige Gährung versetzt. Wie erwähnt, schliesst der Milchzucker

Digitized by Google

seinem Verhalten nach sich zum Theil den Glucosen an, und steht sonach recht in der Mitte zwischen beiden genannten Gruppen.

Vielleicht gehört der von Meissner [1]) als normaler Bestandtheil des Muskelfleisches aufgefundene Zucker der Fleischzucker hierher, er krystallisirt leichter als Dextrose, ist im Alkohol aber weniger löslich, reducirt leicht die alkalische Lösung von weinsaurem Kupferoxyd, giebt mit Salpetersäure Schleimsäure, und ist direct gährungsfähig; sein optisches Verhalten ist noch nicht bekannt.

3. Sorbingruppe: $C_{12}H_{12}O_{12}$.

Sorbin.
Eucalyn.
Quercitrinzucker.
Inosit (Phaseomannit).
Scyllit (?).

Diese Körper sind nicht gährungsfähig; sie werden von Säuren und Alkalien wohl verändert, aber es werden hierbei keine gährungsfähigen Zucker gebildet; Sorbin und Quercitrinzucker reduciren die alkalische Kupferlösung.

4. Mannitgruppe: $C_{12}H_{12+m}O_{12-n}$.

Mannit, $C_{12}H_{14}O_{12}$.
Dulcit, Melampyrit, $C_{12}H_{14}O_{12}$.
Quercit, $C_{12}H_{12}O_{10}$.
Pinit, $C_{12}H_{12}O_{10}$.
Phycit, $C_{12}H_{15}O_{12}$.

Diese erst bei höherer Temperetur zersetzbaren Körper werden durch alkalische Kupferlösung nicht oxydirt, durch Bierhefe nicht in Gährung versetzt, auch nicht wenn sie vorher mit verdünnter Schwefelsäure gekocht sind. Mannit und Dulcit gähren unter Einfluss von Käse und Kreide und bilden neben Milchsäure, Buttersäure, Wasserstoffgas auch Alkohol und Kohlensäure; wahrscheinlich verhalten sich die übrigen Körper diesen ähnlich.

Rohrzucker.

Sacharose. Gewöhnlicher oder krystallisirbarer Zucker.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{11}O_{11}$ oder $C_{24}H_{22}O_{22}$. Diese Zuckerart findet sich im Pflanzenreich sehr verbreitet, reichlich besonders im Saft von *Sacharum officinarum*, von *Sorghum saccharatum*, den Stengeln des Mais, den Wurzeln von *Beta vulgaris*, dem Saft des Stammes von *Juglans alba*, *Tilia europaea*, verschiedenen Betula- und Acerarten, besonders des *Acer saccharinum*; in Früchten, Wallnüssen, Haselnüssen, Mandeln, Johannisbrod, Orangen u. a. m., in den Blüthen von Rhododendron, Cactus u. s. w. Der Zucker findet sich in den Pflanzen in einer gewissen Periode

[1]) Götting. Nachrichten. 1861. S. 206; 1862. S. 157; Chem. Centralbl. 1861. S. 968; Jahresber. 1861. S. 800; 1861. S. 512.

Digitized by Google

des Wachsthums am reichlichsten, er verschwindet dann mit der weiteren Entwicklung z. B. aus den Maisstengeln, der Rübe; die reifen Stengel von *Sorghum saccharatum* enthalten nur Rohrzucker, während das unreife Rohr nur Glucose enthält. Rohrzucker findet sich in den Früchten häufig gemengt mit Invertzucker. Der Rohrzucker tritt seltener als thierisches Product auf, so im frischen Bienenhonig, doch scheint er hier mit der Zeit in Invertzucker überzugehen; im Honig von *Polybia apicipennis*, einer unter dem Wendekreise von Amerika verbreiteten Wespe sollen Krystalle von Rohrzucker vorkommen.

Der Zucker ist seit den ältesten Zeiten bekannt; man stellt ihn hauptsächlich aus dem Zuckerrohr und aus der Runkelrübe, kleinere Mengen aus den Blüthen und dem Saft mancher Palmen, besonders in Ostindien dar, sowie für den localen Gebrauch aus dem Saft des Zuckerahorns, besonders in Nordamerika.

Der Saft des Zuckerrohrs und der aus den Zuckerrüben, einer durch Cultur ausgebildeten Varietät der *Beta vulgaris*, durch Auspressen gewonnene Saft, sind verdünnte Zuckerlösungen von verschiedener Reinheit [1]):

	100 Thle. Zuckerrohrsaft.	100 Thle Rübensaft.
Rohrzucker	20,9	10,5
Wasser	77,2	83,5
Stickstoffhaltige Substanz	0,2	1,5
Anorganische Substanz		1,0
Aschenbestandtheile . .	1,7	3,5
	100,0	100,0

Nach Icery [2]) enthält der Zuckerrohrsaft neben Rohrzucker auch erhebliche Mengen von linksdrehender Glucose; es fragt sich, ob das constant der Fall ist.

Die Gewinnung des Zuckers aus diesen Säften besteht darin, dass man sie unter Zusatz von Kalk abdampft, durch welchen Zusatz einerseits die Entstehung freier Säure verhindert wird, was die Bildung von Invertzucker zur Folge hätte, andererseits auch ein Theil der stickstoffhaltenden Substanzen gebunden wird; der schwächer oder stärker concentrirte Saft wird wiederholt mit Knochenkohle behandelt, welcher nicht allein die färbenden Bestandtheile, sondern auch manche Salze von Kali, Kalk u. s. w. abscheidet. Bei dem Eindampfen zur Krystallisation ist der Einfluss einer zu starken Hitze wegen der Bildung von Invertzucker und färbenden Stoffen besonders zu vermeiden, daher das Abdampfen zuletzt im luftverdünnten Raume erfolgt. Aus der krystallisationsfähigen

[1]) Der beim Sieden von Rohrzuckersaft sich bildende Absatz (cal) enthielt nach Péligot: 10,1 Kieselsäure; 21,2 Phosphate der Erdalkalien, 20,7 kohlensauren Kalk, 7,2 schwefelsauren Kalk, 14,7 kohlensaure Magnesia, 26,1 kohlensaures Kali.

[2]) Annal. de chim. et de phys. [4] Bd. 5, S. 350; Jahresber. 1865, S. 819.

Digitized by Google

Lauge, dem Syrup, scheidet sich bei sehr langsamem Erkalten in geheizten Räumen der Zucker in grösseren Krystallen als Kandiszucker ab; bei schnellerem Erkalten sehr concentrirter Säfte in kleinen undeutlichen verwachsenen Krystallen, welche den Hutzucker bilden. Die Krystalle werden durch Abtropfen, Schleudern und Auswaschen von der Mutterlauge getrennt, um aus dieser durch weiteres Eindampfen noch mehr Krystalle, wenn auch von unreinem Zucker zu gewinnen; zuletzt bleibt die nicht mehr krystallisirende Mutterlauge die Melasse, welche ausser unkrystallisirbarem durch Umsetzung der Sacharose entstandenen Invertzucker noch bedeutende Mengen durch die Gegenwart desselben am Krystallisiren verhinderten Rohrzuckers und neben einigen Zersetzungsproducten namentlich die Aschenbestandtheile enthält. Die aus dem Zuckerrohrsaft erhaltene Mutterlauge, der indische Syrup, enthält wenig fremde Bestandtheile und hat daher einen rein süssen Geschmack, der Rübenzuckersyrup enthält dagegen viele fremde Bestandtheile, namentlich Salze, und zeigt daher einen widerlichen salzigen Geschmack. Die Trennung des krystallisirbaren Zuckers von dem unkrystallisirbaren durch Baryt soll später angegeben werden (S. 37).

Der Zucker bildet grosse monoklinometrische Prismen, Combinationen einer rhombischen Säule mit abgestumpften scharfen Seitenkanten, fast immer mit hemiëdrischen Flächen. Die Krystalle sind hart und leuchten beim Reiben besonders in der Wärme; das specifische Gewicht der Krystalle ist 1,58, des Pulvers 1,61 bei 13°. Er löst sich in $^1/_3$ kaltem und in viel weniger siedendem Wasser; die concentrirte Lösung ist dickflüssig oder syrupartig; sie hat ein specifisches Gewicht [1]) von 1,345 bei 15°; 1 Liter enthält 910,819 Grm. Zucker und 434,763 Grm. Wasser (Michel, Kraft); nach Gerlach hat sie ein specifisches Gewicht von 1,383 bei 17,5° und enthält 1037 Grm. Zucker auf 346 Grm. Wasser.

Der Zucker löst sich in der Siedhitze in 80 Thln. absolutem Alkohol und in 4 Thln. Alkohol von 0,83 specif. Gewicht, beim Erkalten der Lösung scheidet er sich krystallinisch ab, aus ersterer Lösung fast vollständig, aus letzterer grösstentheils; in wasserhaltendem Alkohol löst er sich um so leichter je schwächer dieser ist. Aether löst Zucker nicht auf, scheidet ihn auch aus der alkoholischen Lösung ab.

Das molekulare Drehungsvermögen des gelösten Zuckers ist $[\alpha] = + 73{,}84^0$; dieses Vermögen wird durch Stehen oder Temperaturveränderung der Lösung nicht merkbar verändert, so lange dadurch nicht eine Umsetzung des Zuckers bedingt ist, wie bei Bildung von Säure, Schimmel u. s. w., oder bei Gegenwart sonstiger Fermente.

Der Rohrzucker enthält kein Krystallwasser, er schmilzt vorsichtig auf 160° erhitzt zu einer zähen nach dem Erkalten harten glasartigen durch-

[1]) Ausführliche Tabellen über das specifische Gewicht von Zuckerlösungen sind von Brix, Pohl, Payen und Gerlach gegeben (vergl. Handwörterbuch Bd. 7, S. 4 u. 5; Bd 9, S 1075 u. 1076).

Digitized by Google

sichtigen Masse: amorpher Zucker oder Gerstenzucker, dessen specif. Gewicht = 1,509; derselbe ist hygroskopisch, leichter schmelzbar und leichter löslich in Alkohol als Kandiszucker. Oft geht der amorphe Zucker wieder in krystallinischen Zucker über, er wird dabei trübe undurchsichtig und brüchig; beim schnellen Uebergang in den krystallinischen Zustand findet Wärmeentwicklung statt. Wird Zucker längere Zeit auf 160⁰ erhalten, so geht er ohne Veränderung der Zusammensetzung in ein Gemenge von Levulosan und Glucose über ($C_{24}H_{22}O_{22} = C_{12}H_{10}O_{10} + C_{12}H_{12}O_{12}$). Auf 190⁰ bis 200⁰ erhitzt, wird der Zucker zersetzt, es entweicht Wasser und es bildet sich Caramel: gebrannter Zucker, eine braune unkrystallisirbare Masse, $C_{12}H_9O_9$; nach Gélis [1]) aus Caramelan, $C_{24}H_{18}O_{18}$, Caramelen $3(C_{24}H_{16}O_{16}) + 3HO$ und Caramelin, $4(C_{24}H_{12}O_{12}) + 3HO$ bestehend. Das Caramelan ist leicht löslich in Wasser, in wässerigem und selbst in starkem Weingeist; Caramelen ist löslich in Wasser, aber kaum löslich in starkem Alkohol; das Caramelin ist in kaltem Wasser und in starkem Alkohol unlöslich, löst sich aber in kochendem Wasser und in wässerigem Alkohol. Das Caramelan färbt Wasser am schwächsten, das Caramelin am stärksten.

Bei der trocknen Destillation von Zucker bildet sich Kohlensäure, Kohlenoxyd und Sumpfgas, das wässerige Destillat enthält Essigsäure, Aldehyd, Aceton und Furfurol; der sich bildende Theer enthält Furfurol, Bittermandelöl, Assamar und ähnliche Körper (Völckel). An der Luft erhitzt, entwickelt Zucker einen stechenden Geruch; bei höherer Temperatur verbrennt er mit Flamme.

Reiner Zucker trocken oder in concentrirter Lösung ist für sich sehr wenig veränderlich; in Lösung geht er unter Einfluss der in der Atmosphäre enthaltenen organischen Keime oder beim längeren Kochen leicht in Invertzucker über.

Durch Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure wird der Zucker zu Nitrozucker (s. S. 40); verdünnte Salpetersäure bildet beim Erhitzen mit Zucker Oxalsäure, Kohlensäure, Zuckersäure und Weinsäure, nach Siewert [2]) auch Cassonsäure; je nach Temperatur, Menge und Stärke der Säure bildet sich vorzugsweise eine oder die andere Säure.

Die Cassonsäure bildet einen röthlichen Syrup, sie giebt keine sauren Salze wie die Zuckersäure, der sie sonst ähnlich ist; das Barytsalz ist $2BaO.C_{10}H_6O_{12}$.

Chlor zersetzt den Zucker leicht, es bildet sich neben Kohlensäure und Salzsäure eine braune Masse und eine unkrystallisirbare Säure.

Beim Reiben von Zuckerpulver mit trocknem Chlorkalk findet Zersetzung unter Wärmeentwicklung statt, die selbst bis zur Entzündung und Detonation sich steigern kann. Beim Erwärmen mit Chlorkalk, Kalk und Wasser bildet sich Kohlensäure, Ameisensäure, nach Schoonbrodt [3]) Chloressigsäure, Milchsäure, unter Umständen Aepfelsäure.

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 52, S. 352; Jahresber. 1853. S. 497. — [2]) Jahresber. 1859, S. 548. — [3]) Compt. rend. Bd. 52, S. 107.

Digitized by Google

Concentrirte Salzsäure verkohlt den Zucker.

Eisenchlorid und Aluminiumchlorid wirken zersetzend auf Zucker, ersteres wird dabei reducirt; Zinnchlorid verkohlt ihn. Concentrirte Schwefelsäure färbt in der Kälte den Zucker braun, bei geringer Temperaturerhöhung wird die Masse schwarz unter Bildung von Ameisensäure, Kohlensäure und schwefliger Säure; beim Erhitzen tritt Verkohlung ein, indem sich Kohlensäure und hauptsächlich Kohlenoxyd entwickelt. Beim Mischen von gleichen Volumen Zuckersyrup und Schwefelsäurehydrat entsteht eine gepaarte Säure, deren wässerige Lösung stark fluorescirt und deren Barytsalz leicht löslich und amorph [1]) ist. Verdünnte Schwefelsäure verwandelt den Rohrzucker schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen in Invertzucker. Aehnlich wirken andere verdünnte Mineralsäuren; viel langsamer die organischen Säuren. Durch fortgesetzte Einwirkung der verdünnten Säuren in der Wärme geht der Zucker in Glucinsäure, Apoglucinsäure und Humussubstanzen über.

Beim Erhitzen des Zuckers mit trocknem Kalihydrat bildet sich Oxalsäure und Kohlensäure, bei Gegenwart von etwas Wasser entsteht Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure; beim Erhitzen mit Natron-Kalk bilden sich zugleich Kohlenwasserstoffe, Aethylen, Propylen, Butylen; bei Destillation mit 3 bis 8 Thln. Kalk bilden sich neben Aceton und Metaceton verschiedene ölige und harzige Substanzen.

Durch wässerige Alkalien wird Rohrzucker langsamer zersetzt als Glucose, daher der Zusatz von überschüssigem Kalk zu den Zuckersäften bei der Gewinnung von Rohrzucker, um die Bildung der Invertzucker bildenden freien Säuren zu verhindern.

Die neutralen Alkalisalze wirken erst in zugeschmolzenen Glasröhren damit stark erhitzt verändernd auf Rohrzucker ein, verhindern aber leicht sein Krystallisiren. Verschiedene Metalloxyde werden aus ihren Salzen durch Alkali bei Gegenwart von hinreichend Zucker nicht gefällt, so Eisenoxyd, Kupferoxyd u. a. (s. S. 37).

Viele Metallsalze werden durch Zucker reducirt, so geben Goldchlorid, Silbersalze und Quecksilbersalze beim Erhitzen Metall; Platinchlorür giebt Platinmohr; eine heisse Lösung von saurem chromsauren Kali bildet Chromoxyd (diese Reaction wird durch die Gegenwart von selbst nur $^1/_8$ Glucose verhindert); Kupferoxydhydrat löst sich bei Gegenwart von Zucker auf Zusatz von freiem Alkali zu einer tiefblauen Flüssigkeit, aus welcher sich beim Kochen erst nach längerer Zeit Kupferoxydul abscheidet; ähnlich verhält sich eine alkalische Lösung von weinsaurem Kupferoxyd; bei fortgesetztem Erhitzen von gelöstem Kupfervitriol mit Zucker scheidet sich metallisches Kupfer ab.

Zucker zersetzt sich mit trocknem Bleihyperoxyd zusammengerieben unter bis zur Entzündung steigenden Erhitzung. Er wird auch in wäs-

[1]) Chem. Centralbl. 1862, S. 378.

Digitized by Google

seriger Lösung beim Erhitzen mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure oder mit Kalipermanganat oxydirt.

Ammoniak wirkt in der Wärme zersetzend auf Zucker ein, besonders leicht bei Gegenwart von phosphorsaurem Alkali, indem sich braune stickstoffhaltende Substanzen bilden [1]). Bei Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf mit Ammoniakgas behandelten Zucker entsteht ein den Albuminsubstanzen sich anschliessender Körper, von Schoonbrodt [2]) Zuckernitril $C_{24}H_{13}N_3O_9$ genannt.

Wird Rohrzucker mit Sulfhydrat von Ammonium oder Kalium im zugeschmolzenen Glasrohre auf 130° erhitzt, so bildet sich ein leichtes flüchtiges schwefelhaltendes stickstofffreies Oel von Zwiebelgeruch [3]).

Bei Einwirkung von Hefe geht der Rohrzucker ($C_{24}H_{22}O_{22}$) zuerst in Invertzucker ($C_{24}H_{24}O_{24}$) über, welcher dann die weinige Gährung erleidet; demnach ist Rohrzucker nicht direct gährungsfähig; Pasteur nimmt dagegen an, dass Rohrzucker zuerst als solcher vergähre und erst die gebildete Bernsteinsäure den noch unveränderten Zucker in Invertzucker überführe, nach ihm brauchen Rohrzucker und Glucose genau gleich viel Hefe zur Vergährung, nur findet die Vergährung bei Rohrzucker langsamer statt; 100 Rohrzucker bilden beim Gähren unter Aufnahme der Elemente des Wassers: 51,0 Alkohol, 49,1 Kohlensäure, 3,23 Glycerin, 0,62 Bernsteinsäure, 1,3 Cellulose und andere Substanzen (105,45 Theile).

Bei Gegenwart von Käse, Lab, einer thierischen Membran u. dergl., giebt mit Kreide oder kohlensaurem Natron versetzter Zucker Milchsäure; nach Pasteur ist das hier wirkende eigenthümliche Ferment ein Pilz *Penicillium glaucum*. Zuweilen tritt statt der Milchsäuregährung die schleimige Gährung ein; zuweilen Bildung von Buttersäure.

Nach Béchamp [4]) ist in vielen Schimmelpflanzen sowie in den nicht grünen Pflanzentheilen oft ein in Wasser löslicher Körper, der den Rohrzucker bei gewöhnlicher Temperatur bald in Invertzucker umgewandelt, dessen Wirkung aber durch Erhitzen auf 60° bis 70° zerstört wird.

Eine Zuckerlösung schimmelt der Luft ausgesetzt meistens leicht; hierbei bildet sich gewöhnlich Invertzucker. Jodin [5]) bemerkte, dass in einer mit Natron- und Ammoniakphosphat versetzten Zuckerlösung sich zuweilen ein optisch unwirksamer Zucker bildete, welcher alkalische Kupferlösung nicht reducirte und durch Einwirkung verdünnter Säure einen der Levulose ähnlichen, aber nicht damit identischen Zucker gab. Oder es bildete sich ein der Bierhefe ähnliches Ferment, wodurch der Rohrzucker in zwei rechtsdrehende Zucker verwandelt ward: krystallisirbare Parasacharose $C_{12}H_{11}O_{11}$, und amorphe Paraglucose $C_{12}H_{12}O_{12}$.

---

[1]) Thénard, Compt. rend. Bd. 52, S. 444; Bd. 53, S. 109; Jahresber. 1861, S. 909 und 913. — [2]) Compt. rend. Bd. 52, S. 1071; Jahresber. 1861, S. 721. — [3]) Thénard, Compt. rend. Bd. 56, S. 832; Jahresber. 1863, S. 761. — [4]) Jahresber. 1864, S. 574. — [5]) Jodin, Compt. rend. Bd. 53, S. 1252; Bd. 55, S. 720; Jahresber. 1861, S. 722; 1862, S. 473.

Digitized by Google

Die **Parasacharose**, $C_{12}H_{11}O_{11}$ oder $C_{24}H_{22}O_{22}$, ist krystallisirbar, leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol von 90 Proc., ihr Rotationsvermögen ist bei $10^0 = + 108^0$. Dieser Zucker fängt schon bei 100^0 an sich zu zersetzen; verdünnte Schwefelsäure verändert ihn selbst beim Erhitzen nicht merkbar; die wässerige Lösung reducirt weinsaures Kupferoxyd-Kali aber nur halb so viel als Glucose.

Die Paraglucose, getrocknet $= C_{12}H_{12}O_{12}$ oder $C_{24}H_{24}O_{24}$, enthält lufttrocken noch 4 HO, welche bei 100^0 fortgehen; sie ist hygroskopisch, leicht löslich; das Rotationsvermögen ist ungefähr $= + 40^0$. Dieser Zucker zersetzt sich bei 100^0; er reducirt aus der alkalischen Kupferlösung 14 Atom Kupferoxyd (wie Milchzucker), nach dem Kochen mit verdünnter Säure eine grössere Menge.

Der Rohrzucker verbindet sich zum Theil direct mit den Basen; die Verbindungen mit Alkalien sind in Wasser löslich, die mit Erdalkalien sind löslicher in kaltem als in heissem Wasser, zum Theil fast unlöslich in letzterem. Diesen Umstand hat **Dubrunfaut** benutzt, um durch Erhitzen der Melasse mit überschüssigem Baryt oder Kalk den darin enthaltenen krystallisirbaren Rohrzucker in eine unlösliche Verbindung überzuführen, während der Invertzucker-Baryt oder -Kalk in Lösung bleibt; durch Kohlensäure lässt sich der Kalk leicht vom Zucker trennen. Mit den schweren Metalloxyden bildet Rohrzucker unlösliche Verbindungen, die aber mit Alkalien im überschüssigen Alkali lösliche Doppelverbindungen geben; so bildet Eisenoxyd mit überschüssigem Zucker und Alkali eine rothbraune, Kupferoxyd eine tiefblaue Lösung. Wird Zucker mit einem Eisen- Kupfer- oder Uransalz und freiem Kali versetzt und die Lösung der Dialyse unterworfen, so geht die Säure und das Kali leicht hindurch und es bleibt eine aus Zucker und Metalloxyd bestehende Lösung, die durch Erhitzen oder auf Zusatz von Säuren oder Salzen leicht gallertartig sich abscheidet.

Zucker-Kali, $KO . C_{12}H_{11}O_{11}$, wird durch Fällen von Zucker aus alkoholischer Lösung durch Kalilauge als gelatinöser Niederschlag erhalten, der nach dem Auswaschen mit Weingeist fester wird. Das Zuckerkali ist meist zerreiblich, schmeckt nicht süss, wird durch Kohlensäure zersetzt; die wässerige Lösung hat ein schwächeres Rotationsvermögen als der Zucker für sich.

Zucker-Natron, $NaO . C_{12}H_{11}O_{11}$, verhält sich ganz wie die Kaliverbindung.

Zucker-Baryt, $BaO . C_{12}H_{11}O_{11}$, wird beim Kochen von concentrirtem Barytwasser mit Zuckerlösung als krystallinischer Niederschlag erhalten. Es bildet der Borsäure ähnliche Blättchen, schmeckt ätzend alkalisch, ist löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol, wird durch Kohlensäure zersezt. **Dubrunfaut** hat auf die Unlöslichkeit von Zucker-Baryt in der Siedhitze einen Vorschlag gegründet, den Rohrzucker der Melasse von Invertzucker zu trennen (s. oben).

Zucker-Kalk. Kalk giebt mit Zucker verschiedene Verbindungen;

Digitized by Google

die bei grösserem Gehalt an Zucker in Wasser löslich sind, während die mehr basischen Verbindungen besonders in der Siedhitze unlöslich sind. Die Bildung von löslichem Zucker-Kalk ist der Grund, dass Kalk sich leichter in Zuckerwasser als in reinem Wasser löst. Die Menge des gelösten Kalkes hängt ab von der Dichtigkeit und der Temperatur der Zuckerlösung; auf 100 Thle. Zucker lösen sich nach Soubeiran 25 Thle. Kalk, nach Ure und Osann 50 bis 55 Thle. Nach Dubrunfaut lösen sich auf 100 Thle. Zucker in mindestens dem 6fachen Wasser gelöst bei 0° etwa 32 Thle., bei der Siedhitze etwa 4 Thle. Kalk; diese Zahlen entsprechen 2, resp. $\frac{1}{4}$ At. Kalk auf $C_{12}H_{11}O_{11}$. — Nach Péligot[1]) enthält die mit Kalk gesättigte concentrirte Zuckerlösung $3\,CaO : C_{24}H_{22}O_{22}$ (19,7 Kalk auf 80,3 Zucker), oder $8\,CaO : 3\,C_{24}H_{22}O_{22}$ (18 Kalk auf 82 Zucker); in verdünnten Lösungen $4\,CaO : 3\,C_{24}H_{22}O_{22}$ (9,8 Kalk auf 90,2 Zucker).

Die Zucker-Kalklösung schmekt bitter alkalisch, beim Erhitzen gerinnt die nicht zu verdünnte Lösung kleisterartig, wird aber beim Erkalten oder auf Zusatz von Zucker wieder klar. Kohlensäure scheidet aus der Lösung allen Kalk ab, wobei unveränderter Rohrzucker in Lösung bleibt. Die wässerige Lösung von Zucker-Kalk löst viele Metalloxyde[2]), und etwas frisch gefällten kohlensauren und phosphorsauren Kalk.

Es sind folgende Verbindungen von Zucker-Kalk dargestellt:

1) Neutraler Zucker-Kalk, $CaO\,.\,C_{12}H_{11}O_{11}$, bildet sich beim Fällen einer Lösung von Kalkmilch in Zuckerlösung mit Weingeist. Der weisse Niederschlag ist nach dem Trocknen spröde harzartig, ist leicht löslich in kaltem Wasser; beim Sieden der Lösung scheidet sich dreifachbasisches Kalksalz ab, welches sich auf Zusatz von Zucker wieder löst.

2) Anderthalbfach-basischer Zucker-Kalk, $3\,CaO\,.\,C_{24}H_{22}O_{22}$, bleibt beim Verdampfen des Filtrats von überschüssigem Kalk in verdünnter Zuckerlösung als amorphe Masse; aus der kalt bereiteten Lösung scheidet sich beim Erhitzen ein basisches Salz ab.

3) Zweifach-basischer Zucker-Kalk, $4\,CaO\,.\,C_{24}H_{22}O_{22} + HO$, wird aus einer wässerigen Lösung von Zucker mit überschüssigem Kalk durch Alkohol gefällt. Er löst sich in etwa 33 Thln. reinem kaltem Wasser, aber leicht bei Zusatz von Zucker.

4) Dreifach-basischer Zucker-Kalk, $3\,CaO\,.\,C_{12}H_{11}O_{11}$. Diese Verbindung scheidet sich aus einer mit überschüssigem Kalk dargestellten Zuckerlösung beim Erhitzen in Massen wie geronnenes Eiweiss ab. Sie löst sich nur schwierig in kaltem Wasser, beim Erhitzen der Lösung scheidet sie sich wieder ab; sie löst sich leichter in Zuckerwasser.

Boivin und Loiseau[3]) erhielten ein Sacharat $= 2\,CaO\,.\,C_{12}H_{11}O_{11}$ durch wiederholte Einwirkung von Zucker auf überschüssigen Kalk bei 0°, oder durch Behandlung des dreibasischen Salzes mit Zucker und Kalk,

---

[1]) Annales de chim. et de phys. [3] Bd. 54, S. 383; vergl. Berthelot, Ebend. Bd. 46, S. 176. — [2]) s. Bodenbender, Jahresber. 1865, S. 600. — [3]) Compt. rend. Bd. 59, S. 1073; Bd. 60, S. 164 u. 454; Annales de chim. et de phys. [4] Bd. 6, S. 203; Jahresber. 1864, S. 572; 1865, S. 599.

Digitized by Google

oder indem sie eine Kalk-Zuckerlösung mit Alkohol von 65 Proc. in der Kälte fällen. Durch heisses Wasser wird es zerlegt in dreibasisches Salz und freien Zucker.

Zucker-Strontian und Zucker-Magnesia bilden sich durch Lösen der betreffenden Oxyde in Zuckerwasser.

Zucker-Eisenoxydul $FeO . C_{12} H_{11} O_{11}$. Metallisches Eisen löst sich bei Luftzutritt in Zuckerwasser; die rothbraune Lösung giebt beim Abdampfen amorphes Zucker-Eisenoxydul. Eisenoxydhydrat wird von wässerigem Zucker-Kalk gelöst, zugleich aber reducirt, beim Verdunsten der Lösung bleibt das Doppelsalz: $FeO . 2 CaO . C_{12} H_{11} O_{11} + 3 HO$.

Auch metallisches Blei löst sich bei Luftzutritt in wässeriger Zuckerlösung.

Ein basisches Zucker-Bleioxyd $2 PbO . C_{12} H_{10} O_{10}$ (bei 100° getrocknet) bildet sich durch Digeriren von Zuckerlösung mit Bleioxyd, oder beim Fällen von Zucker mit Bleizuckerlösung und Ammoniak. Der Niederschlag ist unlöslich in kaltem Wasser und in Alkohol, löst sich in kochendem Wasser, beim Erkalten krystallisirt es in Warzen oder nadelförmigen Krystallen.

Dreibasisches Bleisalz $3 PbO . C_{12} H_8 O_8$ bildet sich, wenn eine Lösung von Zucker und Bleizucker mit Kali oder Natron versetzt wird, wobei ein Ueberschuss eines jeden der Gemengtheile zu vermeiden ist. Der weisse Niederschlag ist unlöslich in kaltem und wenig löslich in heissem Wasser, aber leicht löslich in überschüssigem Bleiacelot, in Kalilauge, so wie in Zuckerlösung. Aus letzterer Lösung scheidet sich beim Stehen krystallinisches $2 PbO . C_{12} H_9 O_9$ ab (Boivin und Loiseau).

Zucker-Kupferoxyd. Metallisches Kupfer löst sich bei Luftzutritt langsam in Zuckerlösung; kohlensaures Kupfer löst sich leicht in Zuckersyrup; aus einer concentrirten Lösung von Zucker und Kupfervitriol scheidet sich beim Stehen ein blauweisser Niederschlag ab: $CuO . SO_3 + C_{12} H_{11} O_{11} + 4 HO$.

Kupferoxydhydrat löst sich auf Zusatz von Kali leicht in Zuckerwasser, beim Verdampfen bleibt eine blaue terpentinartige Masse, vielleicht $CuO . KO . 2 C_{24} H_{22} O_{22}$.

Zucker-Kupferoxyd-Kalk $2 CuO . 2 CaO . C_{12} H_{11} O_{11} + 3 HO$ wird beim Verdampfen der Lösung von Kupferoxyd in Zucker-Kalk in luftbeständigen Krystallen erhalten, die sich in kaltem Wasser mit blauer Farbe lösen, und beim Erhitzen der Lösung sich in blauen beim Erkalten sich wieder lösenden Flocken abscheiden.

Zucker-Chlornatrium $NaCl . C_{24} H_{22} O_{22}$, nach Péligot $NaCl . C_{24} H_{21} O_{21}$. Aus der Mutterlauge einer Lösung von 1 Thl. Kochsalz und 4 Thln. Zucker in Wasser scheidet sich diese Verbindung in kleinen scharfkantigen Krystallen ab, die süss und zugleich salzig schmecken und sehr zerfliesslich sind (Péligot).

Zucker-Borax $NaO . 2 BO_3 + 3 C_{12} H_{11} O_{11} + 5 HO$ bildet sich beim Verdunsten einer Lösung von Borax in Zuckerwasser, oder durch

Digitized by Google

Fällen der Lösung mit Alkohol. Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser.

Nitrozucker. Salpetersäure-Zucker, Knallzucker, Nitrosacharose. Nach Sobrero $C_{24}H_{18}O_{18} . 4 NO_5$; oder $C_{24}H_{18}(NO_4)_4O_{22}$. Wird erhalten, wenn man 1 Thl. Zucker in der Kälte in ein Gemenge von 1 Thl. Salpetersäure (von 1,5) und 2 bis 3 Thln. Vitriolöl allmälig einträgt; die abgeschiedene Masse wird mit kaltem Wasser abgewaschen.

Der Nitrozucker ist ein weisses geruchloses Harz, welches bei 20° schmilzt, es löst sich nicht in kaltem und langsam in kochendem Wasser, leicht in Weingeist, Aether und in fetten Oelen. Es explodirt durch den Schlag, und verbrennt beim Erhitzen. Durch längeres Kochen mit Wasser, sowie beim Erhitzen mit Schwefelsäurehydrat oder mit Kalilauge wird es zersetzt.

Die beim Erhitzen von Rohrzucker mit Essigsäure, Buttersäure u. s. w. entstehenden Verbindungen enthalten Glucose.

Der Rohrzucker unterscheidet sich durch Zusammensetzung, physikalisches und chemisches Verhalten wesentlich von den Glucosen; er wird leicht durch Säuren, Glucose leicht durch Alkalien zersetzt. Rohrzucker wird durch concentrirte Schwefelsäure schnell verkohlt; Glucose bildet damit eine gepaarte Verbindung. Rohrzucker reducirt leicht eine siedende concentrirte Lösung von Kalibichromat, wirkt auf weinsaures Kupferoxyd-Kali aber auch in der Hitze nur langsam ein; Glucose reducirt nicht das chromsaure Salz und hindert dem Rohrzucker beigemengt dessen reducirende Wirkung; dagegen reducirt sie leicht das weinsaure Kupferoxyd-Kali besonders in der Wärme, und reducirt weiter bei Gegenwart von Alkali leicht Wismuthoxyd und Indigo.

Zur quantitativen Bestimmung von Rohrzucker in reinen wässerigen Lösungen dient das specifische Gewicht derselben (vergl. S. 33). Um in Pflanzenstoffen, z. B. Zuckerrohr, Runkelrüben u. dergl. den Zucker zu bestimmen, zieht man sie mit kochendem Alkohol von 0,82 specifischem Gewicht aus, und bestimmt durch Abdampfen den Rückstand. Wird der Rohrzucker zuerst durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Invertzucker verwandelt, so kann die Menge desselben leicht durch Titriren mit weinsaurem Kupferoxyd-Kali[1]) bestimmt werden: 100 Zucker reduciren 729,53 krystallisirten Kupfervitriol, oder bilden 209,06 Kupferoxydul. — Bei der Gährung von Rohrzucker durch Hefe bilden sich aus 100 Grm. Rohrzucker 49,1 Grm. trockne Kohlensäure (s. S. 36), wonach sich die Quantität des Zuckers auch annähernd bestimmen lässt, wenn man bei einem zweiten Versuch die von der Hefe allein entwickelte Kohlensäure bestimmt, um sie in Rechnung bringen zu können. Häufig findet die Bestimmung des gelösten Rohrzuckers durch die optische Probe statt; 1 CC. Lösung enthält $x = \frac{a}{73,84 . l}$ Grm. Zucker, wo a die beobachtete Drehung, und l die Länge der beobachteten

[1]) Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 106, S. 75.

Digitized by Google

Schicht Zuckerlösung in Decimeter ist. Bei dem gebräuchlichen Soleil'schen Sacharimeter entsprechen 100 Theilstriche der Scala der durch eine Quarzplatte von 0,001 Meter hervorgebrachten Rotation; die gleiche Drehung wird auch durch eine 0,200 Meter lange Schicht Zuckerlösung hervorgebracht, welche in 100 CC. Lösung 16,471 Grm. Rohrzucker enthält. Nimmt man daher 16,471 Grm. der zu prüfenden Substanz zu 100 CC. Lösung, so giebt die Ablesung direct den Procentgehalt an Rohrzucker. Enthält die zu untersuchende Substanz noch andere durch Säuren nicht veränderliche Zuckerarten, Glucose u. s. w., so wird zuerst das Rotationsvermögen der unveränderten Substanz, dann das Rotationsvermögen nach Behandlung mit Säuren bestimmt [1]).

Melitose.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{11}O_{11}$ oder $C_{24}H_{22}O_{22}$; krystallisirt: $C_{24}H_{22}O_{22} + 6HO$. Dieser Zucker ward 1843 von Johnston [2]) in der Manna von verschiedenen Eucalyptus-Arten von Van-Diemens Land beobachtet, später von Berthelot [3]) zuerst genauer untersucht. Der wässerige Auszug der Manna giebt beim Eindampfen die Melitose, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser in feinen verfilzten Nadeln, aus Weingeist in kleinen gut ausgebildeten farblosen Krystallen erhalten wird: $C_{24}H_{22}O_{22} + 6HO$; sie schmecken schwach süss, lösen sich in etwa 9 Thl. kaltem, leicht in siedendem Wasser, und sind auch in siedendem Alkohol etwas löslich; das Rotationsvermögen ist für $C_{24}H_{22}O_{22} = + 102^0$. Die Krystalle verlieren bei 100^0 $^2/_3$ des Krystallwassers, bei 130^0 geht der letzte Theil desselben fort. Bei stärkerem Erhitzen zeigt sich vor dem Verkohlen der Geruch nach Caramel.

Die Melitose giebt beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure neben viel Oxalsäure etwas Schleimsäure. Sie wird durch Kochen mit verdünnten Alkalien oder Barytwasser nicht verändert, und reducirt nicht die alkalische Kupferlösung. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie in gährungsfähige Glucose ($C_{12}H_{12}O_{12}$) und nicht gährungsfähiges Eucalyn ($C_{12}H_{12}O_{12}$) gespalten. Dieselbe Spaltung bringt Hefe hervor, indem zugleich die Glucose in Alkohol und Kohlensäure zerfällt, während das Eucalyn unverändert in Lösung bleibt. Durch Versetzen der Flüssigkeit mit starkem Alkohol und Eindampfen des Filtrats wird das Eucalyn als schwach süsser Syrup erhalten; im Vacuum getrocknet $= C_{12}H_{12}O_{12} + 2HO$; bei 100^0 geht das Wasser fort; das moleculare Drehungsvermögen ist etwa $= + 65^0$. Das Eucalyn verwandelt sich bei 200^0 C. in eine schwarze unlösliche Masse; es giebt mit Salpeter-

[1]) Clerget giebt eine genaue Beschreibung des Verfahrens: Bulletin de la Société d'encour. Oct. 1846, p. 549; Dingler's Polyt. Journ. Bd. 104, S. 344.

[2]) Phil. Mag. Journ. Bd. 23, S. 14; Journ. für prakt. Chemie. Bd. 29, S. 485. — [3]) Annales de chim. et de phys. [3] Bd. 46, S. 66; Chem. Centralbl. 1855. S. 699; Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 108, S. 122; Jahresber. 1855. S. 673.

Digitized by Google

säure Oxalsäure; concentrirte Schwefelsäure verkohlt es; es reducirt die alkalische Kupferlösung nicht, ist nicht gährungsfähig, und wird auch durch Behandeln mit Säuren nicht in Glucose verwandelt.

Melezitose.

Lärchenzucker. Zusammensetzung: $C_{12}H_{11}O_{11}$ oder $C_{24}H_{22}O_{22}$. Sie findet sich in der von Pinus Larix abstammenden Manna von Briançon, ward von Bonastre[1]) beobachtet, von Berthelot[2]) untersucht.

Die Melezitose wird durch Auskochen der Manna von Briançon mit Alkohol erhalten, sie bildet kleine harte glänzende Krystalle, die süss schmecken, leicht in Wasser, aber kaum in kaltem wenig selbst in kochendem Weingeist sich lösen, und in Aether unlöslich sind. In wässeriger Lösung ist das Polarisationsvermögen = + 94°. Die Krystalle ($C_{24}H_{22}O_{22}$ + 2 HO) verwittern an der Luft; beim Erwärmen verlieren sie 4 Proc. Wasser, bei 200° werden sie zersetzt. Verdünnte Salpetersäure giebt mit Melezitose Oxalsäure; concentrirte Schwefelsäure verkohlt sie; durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie in Glucose verwandelt; diese Umsetzung erfolgt langsamer als die des Rohrzuckers, aber rascher als die der Trehalose. Wässerige Alkalien verändern Melezitose nicht; sie reducirt auch nicht die alkalische Kupferlösung; mit Bierhefe gährt sie langsam, zuweilen gar nicht. Die Melezitose verhält sich dem Rohrzucker ausserordentlich ähnlich; die Bildung wasserhaltender Krystalle, das verschiedene Rotationsvermögen und die langsamere Umsetzung durch Säuren oder Hefe unterscheiden sie.

Mycose.

Mutterkornzucker. Trehalose. — Zusammensetzung: $C_{12}H_{11}O_{11}$ oder $C_{24}H_{22}O_{22}$; krystallisirt $C_{24}H_{22}O_{22}$ + 4 HO. Dieser Zucker ward zuerst von Wiggers[3]) 1838 im Mutterkorn beobachtet, von Mitscherlich[4]) 1857 näher untersucht und Mycose genannt; Berthelot zog 1857 aus der Trehala-Manna aus Syrien (den Cocons der Larve einer dem Kornwurm verwandten Coleoptere, *Larinus nidificans*, welche auf Echinops persica lebt) einen eigenthümlichen darin enthaltenen Zucker die Trehalose, die er zuerst von der Mycose verschieden hielt, nachher aber damit identisch erklärte. Mycose findet sich auch im Hollunderschwamm (*Fungus Sambuci*)[5]), vielleicht noch in anderen Schwämmen.

Die Mycose bildet glänzende rhombische Krystalle von stark süssem Geschmack. Die Krystalle schmelzen rasch auf 100° erhitzt und bilden

[1]) Journ. de Pharm. Bd. 19, S. 443 et 626; Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 10, S. 237. — [2]) Annales de chim. et de phys. [3] Bd. 46, S. 86; Bd. 55, S. 282; Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 108, S. 120; Jahresber. 1858, S. 488.

[3]) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 1, S. 129. — [4]) Bericht d. Berl. Akad. 1857, S. 469: Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 106, S. 15. — [5]) Stickel, Archiv der Pharm. [2] Bd. 119, S. 242; Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1864, S. 544.

Digitized by Google

beim Erkalten eine glasartige Masse; die wasserfreie Mycose schmilzt noch nicht bei 180°. Sie löst sich leicht in Wasser und krystallisirt aus der syrupartigen Lösung erst bei längerem Stehen. Sie löst sich kaum in kaltem, leichter in kochendem Weingeist, ist unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung zeigt die Rotation (für $C_{12}H_{13}O_{13}$) $[\alpha] = + 192{,}5^0$ nach Mitscherlich; 199° nach Berthelot [1]).

Der wässerige Auszug von Secale cornutum wird mit Bleiessig gefällt, darauf das Filtrat nach Fällung des Blei durch Schwefelwasserstoff zur Syrupsconsistenz verdampft; die hier sich abscheidenden Krystalle werden mit Alkohol abgewaschen und aus Wasser umkrystallisirt [2]).

Aus der Trehalamanna wird die Trehalose durch Ausziehen mit heissem Weingeist und Abdampfen des Filtrats erhalten; die Krystalle werden mit kaltem Weingeist abgewaschen und aus kochendem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

Die Mycose zersetzt sich beim Erhitzen über 200°; giebt mit verdünnter Salpetersäure Oxalsäure, keine Schleimsäure; mit concentrirter Salpetersäure giebt sie eine explosible Nitroverbindung; concentrirte Schwefelsäure verkohlt sie; durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure giebt sie Glucose; kochende Alkalien und eine alkalische Lösung von Kupferoxyd wirken nicht verändernd; Hefe bringt nur langsam und unvollständige Weingährung hervor. Essigsäure, Buttersäure und Benzoësäure bilden mit Trehalose erhitzt Verbindungen, welche von den analogen Verbindungen mit Glucose nicht zu unterscheiden sind. Auf Zusatz von Bierhefe vergährt Mycose nur sehr langsam und unvollständig; während die aus Mycose durch Einwirkung von Säuren erhaltene Glucose rasch und vollständig vergährt.

Die Mycose zeigt in manchen Eigenschaften, so in dem Verhalten beim Erhitzen und gegen Hefe sich dem Rohrzucker ähnlich.

Milchzucker.

Lactose. Zusammensetzung des bei 140° getrockneten Zuckers: $C_{12}H_{11}O_{11}$ oder $C_{24}H_{22}O_{22}$; der krystallisirte lufttrockne Milchzucker ist $C_{12}H_{12}O_{12}$ oder $C_{24}H_{24}O_{24}$, hat also die Zusammensetzung wie Glucose [3]). Dieser Zucker wurde schon 1619 von Fabrizio Bartholetti aus den Molken dargestellt, er ist bis jetzt nur in der Milch der Säugethiere gefunden.

Der Milchzucker bildet weisse rhombische hemiëdrische harte Krystalle von 1,54 specifischem Gewicht; sie knirschen zwischen den Zähnen, schmecken sandig und schwach süsslich, und lösen sich in 6 Thln. kaltem oder 2 Thln. kochendem Wasser, aus der concentrirten wässerigen Lösung

---

[1]) Annales de chim. et de phys. [3] Bd. 55, S. 272 et 291; Jahresber. 1858, S. 486; Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 108, S. 118; Bd. 109, S. 34. — [2]) 1000 Grm. Mutterkorn giebt etwa 1 Grm. Mycose. — [3]) Krause und Städeler, Pharm. Centralbl. 1854, S. 936; Jahresber. 1854, S. 746.

Digitized by Google

scheiden sich aber Krystalle erst wieder ab, wenn der Gehalt an Zucker 21 bis 22 Proc. beträgt. Der Zucker ist unlöslich in Alkohol und Aether. In wässeriger Lösung ist das Drehungsvermögen des Milchzuckers (für $C_{12}H_{11}O_{11}$) $[\alpha] = + 59{,}3^0$; eine frisch bereitete Lösung hat eine etwa $^8/_5$mal so starke Rotation, diese geht aber in der Kälte langsam, in der Hitze rasch auf $+ 59{,}3^0$, und bleibt hier constant; unter Einfluss von Säuren nimmt die Rotation etwa um $^1/_3$ zu, weil sich Galactose bildet [1]).

Zur Darstellung von Milchzucker aus Milch wird die nach Abscheidung des Caseins mittelst Lab oder etwas Schwefelsäure oder Essigsäure bleibende Molke zur Syrupsdicke verdunstet, worauf beim längeren Kochen Milchzucker krystallisirt, der durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle, oder durch mehrfaches Fällen aus wässeriger Lösung mit Alkohol gereinigt wird.

Der Milchzucker verändert sich nicht bei 100° C., erst bei anhaltendem Erhitzen auf 140° bis 145° verliert er das Krystallwasser; bei 160° färbt er sich ohne zu schmelzen gelb; bei 175° bildet sich neben Galactose (s. S. 46) Lactocaramel $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_{24}H_{20}O_{20}$, eine dunkelbraune spröde glänzende Masse, welche sich leicht in Wasser löst und durch Alkohol aus dieser Lösung gefällt wird [2]). Eine Auflösung von Milchzucker färbt sich nach Hoppe schon bei 105° bis 110°, indem bei Gegenwart von Sauerstoff dieser absorbirt und etwas Kohlensäure entwickelt wird. Mit wässeriger Salpetersäure gekocht, giebt Milchzucker zuerst Schleimsäure, später Oxalsäure, etwas Zuckersäure, Traubensäure und Weinsäure [3]). Mit Chromsäure destillirt giebt die Lactose Aldehyd. Ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure löst den Milchzucker, auf Zusatz von Wasser fällt Nitrolactose, welche Verbindung aus Alkohol in perlglänzenden Blättchen krystallisirt, die beim Erhitzen (nach Reinsch schon bei 75°, nach Vohl noch nicht bei 100° verpuffen) [4]).

Concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure färben und zersetzen den Milchzucker; verdünnte Säuren verwandeln ihn beim Kochen in Galactose.

Alkalien bräunen den Milchzucker bei längerer Einwirkung oder in der Wärme; beim Erhitzen mit Kalihydrat giebt er Oxalsäure.

Kupferoxydhydrat giebt bei Zusatz von freiem Alkali mit Milchzuckerlösung eine klare dunkelblaue Flüssigkeit, wie sie ähnlich aus gelöstem Kupfervitriol auf Zusatz von Glucose und Alkali erhalten wird. Beim Erwärmen der Lösung scheidet sich Kupferoxydul ab; 1 Atom Milchzucker reducirt hierbei 7 bis 8 Atom Kupferoxydsalz je nach Dauer des Kochens [5]). Durch Oxydation mittelst alkalischer Kupferlösung bilden sich aus Lactose zwei syrupartige Säuren die Galactinsäure und

---

[1]) Compt. rend. Bd. 42, S. 228, 347; Journ. für prakt. Chem. Bd. 68, S. 422 u. 427. — [2]) Lieben, Chem. Centralbl. 1856. S. 548. — [3]) Liebig, Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 113, S. 1. — [4]) Reinsch, Jahrb. für prakt. Pharm. Bd. 18, S. 102; Vohl, Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 70, S. 368; Béchamp, Compt. rend. Bd. 51, S. 258. — [5]) Vergl. Rigaud, Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 100, S. 264; Fehling: Ebend. Bd. 104, S. 79.

Digitized by Google

Pectogalactinsäure [1]), deren Salze auch unkrystallisirbar sind. Die Galactinsäure ist wasserfrei wahrscheinlich $2\,HO . C_{14}H_3O_7$; die Salze der Alkalien sind leicht löslich und werden durch die schweren Metallsalze gefällt. Die Pectolactinsäure soll wasserfrei $2\,HO . C_{16}H_6O_{10}$ sein, die Salze der Alkalien und Erdalkalien sind leicht löslich in Wasser, nicht in Weingeist; sie reduciren die alkalische Kupferlösung.

Milchzucker reducirt bei Zusatz von Alkali die Quecksilber- und Silbersalze zu Metall, aus einer verdünnten Lösung von Silberoxyd-Ammoniak scheidet sich auf Zusatz von Milchzuckerlösung das Silber als Silberspiegel ab (Versilbern von Glas) [2]).

Durch 5- bis 6stündiges Erhitzen von 1 Milchzucker mit 1 Thl. Brom und 10 Thln. Wasser auf 100° C. bildet sich Lactonsäure oder Isodiglycoläthylensäure, $C_{12}H_{10}O_{12}$, eine in Nadeln krystallisirende Säure, die sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löst, die wässerige Lösung hat das Drehungsvermögen $[\alpha] = -25$. Die Säure reducirt die alkalische Kupferlösung und giebt mit amoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel. Die Lactonsäure giebt mit Natron ($NaO . C_{12}H_9O_{11} + 6\,HO$), mit Ammoniak ($NH_4O . C_{12}H_9O_{11} + 2\,HO$) und Kalk ($CaO . C_{12}H_9O_{11} + 7\,HO$ lufttrocken) lösliche und krystallisirbare Salze. Das Cadmiumsalz $CdO . C_{12}H_9O_{11}$ ist in Wasser in der Kälte schwer, und auch beim Erhitzen wenig löslich; Blei- ($PbO . C_{12}H_9O_{11} + 4\,PbO$) und Silbersalz werden durch Fällung erhalten, das letztere bräunt sich schon am Licht [3]).

Bei Zusatz von grösserer Menge Hefe zerfällt der Milchzucker in Alkohol und Kohlensäure; ob unmittelbar [4]), oder mittelbar indem zuerst Galactose entsteht, darüber sind die Ansichten getheilt; Käse oder Kleber bringen bei 15° bis 20° die alkoholische Gährung hervor, es bildet sich zuerst aber etwas Milchsäure; bei gleichzeitigem Zusatz von Kreide bildet sich hauptsächlich Milchsäure und Buttersäure, immer aber zugleich etwas Alkohol besonders in sehr verdünnter Lösung. Die Milch enthält auch im frischen Zustande ein die Gährung derselben einleitendes Ferment, welches bei 130° zerstört wird, bei Einwirkung der Luft sich aber wieder bildet. Gewaschener Kalbsmagen und das Gewebe des Pankreas verwandeln den gelösten Milchzucker in Milchsäure und Alkohol um; Magensaft soll ihn nicht verändern.

Der Milchzucker verbindet sich mit Basen in verschiedenen Verhältnissen; diese Verbindungen haben ein schwächeres Rotationsvermögen als der Milchzuker für sich; wirken die Basen nicht zu lange und in nicht zu hoher Temperatur ein, so bleibt der Milchzucker unverändert; er giebt hier Verbindungen $3\,KO . C_{12}H_{11}O_{11}$; $3\,NaO . C_{12}H_{11}O_{11}$. Mit Kalk bildet Milchzucker eine lösliche $CaO . C_{12}H_{11}O_{11}$, und eine unlösliche

---

[1]) Bödecker und Struckmann, Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 100, S. 264. — [2]) Liebig, Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 98, S. 132.

[3]) Hlasiwetz und Barth, Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 119, S. 281; Bd. 122, S. 96. — [4]) Luboldt, Journ. für prakt. Chem. Bd. 77, S. 282.

Digitized by Google

basische Verbindung (Dubrunfaut); durch Lösen von Milchzucker in wässerigem Alkali und Fällen mit Alkohol erhielt Brendecke[1]) $NaO . C_{24}H_{23}O_{23}$; $3BaO . C_{24}H_{23}O_{23}$.

Mit Chlornatrium scheint sich Milchzucker nicht zu verbinden. Mit Weinsäure erhitzt bildet Milchzucker zwei Säuren, in denen Berthelot die Existenz von Galactose annimmt, aus $C_{12}H_{11}O_{11}$ und 4 At. $C_8H_6O_{12}$ derivirt die Galactosotetraweinsäure, $6HO . C_{44}H_{24}O_{48}$; aus 3 At. $C_{12}H_{11}O_{11}$ und 4 At. $C_8H_6O_{12}$ ist die Trigalactosotetraweinsäure: $4HO$ $C_{68}H_{42}O_{66}$ entstanden. Diese Säuren reduciren das Kupferoxyd in alkalischer Lösung[2]).

Galactose.

Milchglucose. Lactose von Pasteur. Mucoglucose[3]).

Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}O_{12}$ oder $C_{24}H_{24}O_{24}$. Dieses Umwandlungsproduct des Milchzuckers ward früher für Traubenzucker gehalten; von Erdmann und besonders Pasteur aber als eigenthümlich erkannt. Die Galactose bildet sich bei Einwirkung von Säuren auf Milchzucker; man erhält sie beim Kochen desselben mit verdünnter Schwefelsäure, Neutralisiren mit Kreide und Verdunsten des Filtrats zum Syrup. Sie krystallisirt in warzenförmigen aus mikroskopischen Säulen bestehenden Massen leichter als Glucose; sie löst sich leicht in Wasser, ist fast unlöslich in Alkohol; in frisch bereiteter wässeriger Lösung von $+ 15^0$ ist das Rotationsvermögen $[\alpha] = + 139{,}6^0$; fällt aber allmälig, beim Erhitzen sogleich, auf $+ 83{,}22^0$.

Die Galactose giebt mit Salpetersäure doppelt so viel Schleimsäure als Milchzucker; sie reducirt die alkalische Kupferlösung in gleichem quantitativen Verhältniss wie Glucose; sie ist direct gährungsfähig; unterbricht man die Gährung, so findet sich noch unveränderte Galactose in Lösung; bei der Gährung bildet sich neben Alkohol und Kohlensäure auch Glycerin und Bernsteinsäure[4]).

---

[1]) Archiv der Pharm. Bd. 79, S. 88. — [2]) Berthelot, Chimie organ. Bd. 2, S. 296. — [3]) Pasteur, Compt. rend. Bd. 42, S. 347; Annales de chim. et phys. [3] Bd. 58, S. 306; Erdmann, Jahresber. 1855, S. 673; Berthelot, Chim. organ. Bd. 2, S. 248; Dubrunfaut, Compt. rend. 42, S. 231.

[4]) Bouchardat gab zuerst an (Dumas' Traité de chimie Bd. VI. S. 271), dass der durch verdünnte Säure aus Milchzucker entstehende Zucker identisch sei mit dem aus Gummi in ähnlicher Weise erhaltenen; er führt an, dass der so dargestellte Zucker alle Eigenschaften, auch das gleiche Rotationsvermögen wie Traubenzucker habe, aber mit Salpetersäure behandelt nur $\frac{1}{3}$ so viel (*en proportion trois fois moins considerable*) Schleimsäure gebe als dieser, daher der Name Mucoglucose. Danach erscheint die Behauptung von Berthelot, Bouchardat habe zuerst Galactose als eigenthümlich erkannt, wenig begründet.

Digitized by Google

Glucose.

Glycose. Dextrose. Krümelzucker. Traubenzucker. Honigzucker. Stärkezucker. Harnzucker. Obstzucker. Lumpenzucker. Fruchtzucker (zum Theil).

Zusammensetzung: bei 100° getrocknet $C_{12}H_{12}O_{12}$ oder $C_{24}H_{24}O_{24}$; lufttrocken $C_{12}H_{12}O_{12} + 2\,HO$ oder $C_{24}H_{24}O_{24} + 4\,HO$. Lowitz unterschied 1792 zuerst als eigenthümlich den Zucker des Honigs, Proust 1802 den Zucker des Traubensaftes; Kirchhoff stellte 1811 zuerst Stärkezucker dar, und Braconnot verwandelte 1809 zuerst die Cellulose in Zucker (Lumpenzucker); Dubrunfaut [1]) zeigte, dass die als Krümelzucker bezeichneten Körper nicht alle identisch seien, sondern manche Unterschiede und besonders im optischen Verhalten constante Verschiedenheit zeigen.

Glucose findet sich sehr verbreitet im Pflanzenreich, aber auch im Thierreich. Sie findet sich in vielen Pflanzensäften besonders in den süssen Früchten namentlich im Traubensafte, meistens begleitet von Levulose (als Invertzucker) und häufig neben etwas Rohrzucker; Glucose überzieht oft die trocknen Früchte wie Rosinen u. a. m.; im Honigthau der Linde und in der Eschen-Manna findet sich Glucose ohne Levulose; Buiguet nimmt an, dass in den meisten Früchten die Glucose nebst den anderen Zuckerarten erst durch Umwandlung von Rohrzucker entstanden ist. Die Glucose findet sich normal vielfach im Thierkörper in geringer Menge, so in der Leber und anderen Geweben, im Blut, Chylus, in der Amnios- und Allantoisflüssigkeit, im gesunden Harn des Menschen und auch der ausschliesslich mit Fleisch gefütterten Thiere; in grosser Menge (bis über 500 Gramm in dem Harn von 24 Stunden) findet sie sich im Harn bei Diabetes mellitus. — Glucose findet sich in grosser Menge im Bienenhonig.

Viele Verbindungen geben bei ihrer Zersetzung durch Spaltung Glucose (s. Glucoside) oder ähnliche Zuckerarten. Verschiedene Pflanzen- und Thierstoffe liefern durch Umsetzung Glucose, so namentlich die Kohlehydrate: Cellulose, Stärkmehl, Glykogen u. s. w., und die anderen Zuckerarten, dann auch Mannit, Pectinsubstanzen, Glycerin, Thierleim u. a. m. Die Umwandlung namentlich der Kohlehydrate erfolgt meistens durch Kochen mit verdünnter Säure, oder durch besondere Fermente, wie Diastase, Hefe, Speichel, Galle und andere thierische Flüssigkeiten; beim Schimmeln des Kleisters an der Luft, so wie beim Gefrieren der Kartoffeln geht Stärke in Glucose über. Cellulose, Tunicin, Chitin u. a. werden erst nach der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure oder Chlorzink durch Kochen mit verdünnter Säure zu Glucose. Dulcit giebt bei Behandlung mit Natriumamalgam Glucose (Löwig).

---

[1]) Compt. rend. Bd. 42, S. 228; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 68, S. 422.

Digitized by Google

Die Glucose krystallisirt in kleinen blumenkohlähnlichen krümeligen oder körnigen weissen Massen; aus der alkoholischen Lösung setzen sich zuweilen durchsichtige Krystalle, selten glänzende sechsseitige Tafeln mit doppelter Lichtbrechung ab; grössere regelmässige Krystalle sind noch nicht erhalten. Die Krystalle sind nach der Formel $C_{24}H_{24}O_{24} + 4HO$ zusammengesetzt. Anthon[1]) erhielt im Grossen durch starkes Eindampfen der Zuckerlösung, Auspressen der Krystallmasse unter hydraulischen Pressen, Schmelzen des Pressrückstandes bei 75° bis 100°, und Krystallisirenlassen harten körnigen weissen Traubenzucker von der Zusammensetzung $C_{24}H_{24}O_{24} + 2HO$. — Der Zucker $C_{24}H_{24}O_{24} + 4HO$ bildet harte zerbrechliche Krystalle; als Pulver bringt er auf der Zunge einen mehligen etwas stechenden Geschmack hervor, er ist weniger süss als Rohrzucker: 2 Thle. des letzteren süssen so stark wie 4 bis 5 Thle. Glucose. Der krystallisirte Zucker wird bei 60° bis 70° weich und verliert unter 100° alles Krystallwasser, wobei wasserfreie Glucose als farblose oder schwach gefärbte weiche Masse zurückbleibt, welche an der Luft durch Anziehung des Krystallwassers erstarrt. Werden die Krystalle in einem Luftstrome bei etwa 50° bis 60° möglichst ausgetrocknet, so bleibt bei etwas stärkerem Erwärmen wasserfreie Glucose als weisses Pulver zurück, welches auch bei 100° nicht weich wird.

Aus einer siedend gesättigten Lösung von krystallisirter Glucose in absolutem Alkohol scheidet sich wasserfreie Glucose $C_{12}H_{12}O_{12}$ in harten mikroskopischen Nadeln ab, die nicht hygroskopisch sind. Aus einer Lösung in wässerigem Alkohol krystallisirt je nach seiner Stärke Glucose mit 1 oder mit 2 At. Wasser.

Die Glucose löst sich leicht in Wasser unter Temperaturerniedrigung, die gesättigte Lösung hat ein specif. Gewicht von 1,221, und enthält auf 100 Thle. krystallisirten Zucker 102 Thle. Wasser, oder auf 100 wasserfreien Zucker 122 Wasser; das specifische Gewicht der Lösung von Traubenzucker ist nahe gleich dem der äquivalenten Menge von Rohrzucker.

Die Glucose wird leichter von verdünntem als von absolutem, leichter von siedendem als von kaltem Alkohol aufgenommen; 1 Thl. Zucker löst sich bei 17,5° C. in 1,7 Thln. Alkohol von 0,95 specif. Gewicht, in 9,7 Thln. Alkohol von 0,880 specif. Gewicht, und in 50,2 Thln. Alkohol von 0,837 specif. Gewicht; 1 Thl. Zucker löst sich bei Siedhitze in 0,7 Thln. Alkohol von 0,880 specif. Gewicht, und in 4,6 Thln. Alkohol von 0,837 specif. Gewicht.

Die frisch bereitete Lösung von Traubenzucker hat das moleculare Rotationsvermögen $[\alpha] = + 106^0$ für $C_{12}H_{12}O_{12}$; $[\alpha] = + 96^0$ für $C_{12}H_{14}O_{14}$; es ist wenig verschieden für die Temperaturen von 18° bis 80°; beim Stehen der Lösung fällt das Rotationsvermögen auf $[\alpha] = + 56^0$ für wasserfreien, oder auf $+ 48^0$ für wasserhaltenden Zucker; diese Umwandlung findet bei 0° langsam statt, bei gewöhnlicher Tempe-

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. 168, S. 456.

ratur rascher, beim Sieden der Flüssigkeit in einigen Minuten. Die bei 140° geschmolzene wasserfreie, sowie die durch Schmelzung unter 100° dargestellte wasserfreie Glucose zeigt auch in frischer Lösung die Rotation von + 56°. Die Lösung von krystallisirter Glucose in Holzgeist behält das stärkere Rotationsvermögen viel länger als die wässerige Lösung. Dubrunfaut unterscheidet den das stärkere Rotationsvermögen zeigenden Zucker als *Glucose birotatoire*. Zur Erklärung der Erscheinung hat man angenommen, dass der gelöste Zucker vielleicht allmählich in wasserfreien oder in amorphen Zucker übergehe, oder ein Unterschied in der Menge der gebundenen Wärme stattfinde.

Die Glucose wird am besten aus Honig, aus Trauben oder diabetischem Harn dargestellt, oder durch Umwandlung von Stärkmehl erhalten.

Man wendet weissen körnigen Honig an, rührt ihn mit kaltem Alkohol an, filtrirt die flüssige Lösung des unkrystallisirbaren Zuckers ab, presst den Rückstand und krystallisirt aus heissem Alkohol. Zweckmässig ist es, den Honig zuerst auf einem porösen trocknen Backstein auszubreiten; nachdem der braune flüssige Zucker eingesaugt ist, reinigt man den Rückstand durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

Um aus Traubensaft den Zucker abzuscheiden, wird der Saft mit Kalk oder Kreide nahezu gesättigt, die von dem Bodensatz abgegossene Flüssigkeit nach dem Aufkochen filtrirt, und das Filtrat bei gelinder Wärme bis etwa 1,32 specif. Gewicht abgedampft; der nach längerem Stehen entstandene Brei wird abgepresst und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Glucose lässt sich auch aus Rosinen durch Auskochen mit Wasser oder Weingeist und Alkohol darstellen.

Beim Abdampfen von diabetischem Harn in gelinder Wärme bis zur Syrupsconsistenz und Stehenlassen der Masse krystallisirt Harnzucker, der mit Alkohol abgewaschen und dann aus Wasser oder Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird. Enthält der diabetische Harn reichlich Chlornatrium, so krystallisirt auch die Verbindung desselben mit Glucose, doch scheidet sich diese stets zuerst und in grösseren Krystallen ab.

Im Grossen stellt man die Glucose hauptsächlich aus Stärkmehl dar, indem man es mit verdünnter Säure (gewöhnlich Schwefelsäure) kocht. Nach Payen verfährt man am besten so, dass man 300 Thle. Wasser mit 1 bis 2 Proc. Schwefelsäure versetzt zum Sieden erhitzt, und in die siedende Flüssigkeit ein Gemenge von 100 Stärkmehl mit 100 Wasser so langsam nachfliessen lässt, dass das Sieden nie unterbrochen wird; nachdem alle Stärke zugesetzt ist, wird mit dem Sieden noch $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden fortgefahren, bis eine Probe durch Jod nicht mehr gefärbt und durch Alkohol nicht mehr gefällt wird.

Beim Erhitzen der Stärke mit verdünnter Schwefelsäure unter sechsfachem Atmosphärendruck soll die Umwandlung in Glucose eine vollständige sein.

Digitized by Google

Die Flüssigkeit wird mit Kreide oder Kalk unter Vermeidung eines Ueberschusses (der nöthigenfalls durch Essigsäure fortgenommen werden kann, da überschüssige Essigsäure sich beim Abdampfen verflüchtigt) versetzt, die klare Flüssigkeit mit Kohle entfärbt und bei mässiger Wärme bis zur Dichte von etwa 1,30 eingedampft; die von dem etwa noch abgeschiedenen Gyps getrennte Flüssigkeit krystallisirt bei längerem Stehen; man bringt den Krystallbrei auf einen porösen Backstein oder Gyps, um den Syrup einsaugen zu lassen und krystallisirt den Rückstand.

Man stellt den Stärkezucker auch im Grossen in der angegebenen Weise dar, nur wird hier der Syrup gewöhnlich bis zu 1,40 specif. Gewicht eingedampft, worauf beim Erkalten die ganze Masse erstarrt. Dieser Stärkezucker des Handels enthält Dextrin und überschüssiges Wasser; durch Umkrystallisiren aus starkem Alkohol wird er rein erhalten.

Aehnlich wie verdünnte Schwefelsäure wirken auch andere verdünnte Mineralsäuren; es bildet sich immer zuerst Dextrin, welches dann in Glucose übergeht (vergl. unter **Stärkmehl**, S. 15 und **Dextrin**, S. 21).

Der durch Einwirkung von Diastase aus Stärkmehl erhaltene Zucker, im Handel auch als Traubenzucker bezeichnet, zeigt einige Verschiedenheiten und enthält einen eigenthümlichen Zucker, Maltose (s. d. S. 60).

Um aus Cellulose, Leim, Papier u. dgl. Glucose darzustellen, wird 1 Thl. mit 1 bis $1\frac{1}{2}$ Thln. concentrirter Schwefelsäure langsam versetzt unter Vermeidung von Erhitzung, man lässt 24 Stunden stehen, verdünnt dann mit etwas Wasser, kocht einige Stunden, neutralisirt mit Kalk oder Kreide und verfährt wie oben angegeben.

Die amorphe wasserfreie Glucose wird, längere Zeit auf 100° erhitzt, unter Zersetzung braun; die wasserfreie Glucose zersetzt sich erst bei höherer Temperatur; bei 170° verliert der Traubenzucker Wasser, die gefärbte Masse enthält hauptsächlich farbloses kaum süss schmeckendes **Glucosan**, $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_{24}H_{20}O_{20}$, welches rechts aber etwas schwächer als Glucose polarisirt; es ist für sich nicht gährungsfähig, wird durch Kochen mit verdünnten Säuren unter Aufnahme von Wasser wieder zu Glucose. — Bei stärkerem Erhitzen des Traubenzuckers entstehen dem Caramel ähnliche Substanzen, welche noch nicht näher untersucht sind. Bei der trocknen Destillation bildet er ähnliche Producte wie Rohrzucker. An der Luft erhitzt verbrennt er unter Verbreitung des Geruchs nach gebranntem Zucker.

Die Glucose oxydirt sich nicht an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, sie entzieht aber vielen Metalloxyden Sauerstoff, dieselben theilweise oder ganz reducirend.

Braunstein und Schwefelsäure, Chromsäure oder Bleihyperoxyd geben mit Glucose oder Wasser gekocht, Ameisensäure und ein wie Acrolein riechendes Product. 6 Thle. Bleihyperoxyd mit 1 Thl. trocknem Traubenzucker trocken zusammengerieben, erhitzen sich oft bis zur Entzündung.

---

[1]) Vergl. **Soubeiran**, Journ. für prakt. Chem., Bd. 26, S. 498; **E. O. Erdmann**, Jahresbericht 1855, S. 671; **Pasteur**, Compt. rend. Bd. 42, S. 347; **Béchamp**, ibid. S. 460 et 896; **Dubrunfaut**, ibid. S. 739.

Digitized by Google

Eisenoxydhydrat oder Eisenoxydsalze werden mit gelöster Glucose erwärmt zu Oxydulhydrat und zu Oxydulsalz reducirt. Ferridcyankalium wird in alkalischer Lösung durch Bildung von Ferrocyankalium entfärbt; 10,98 Grm. Ferridcyankalium mit 5,5 Grm. Kalihydrat versetzt wird durch 1.052 Grm. Krümelzucker vollständig entfärbt (Gentele).

Essigsaures Kupferoxyd und frisch gefälltes Kupferoxydhydrat werden durch Glucose schon in der Kälte, leichter in der Wärme zu Kupfer reducirt. Schwefelsaures Kupferoxyd mit Glucose versetzt, giebt mit überschüssigem Kali eine tiefblaue alkalische Lösung, aus welcher sich langsam beim Stehen, sogleich beim Erwärmen rothes Kupferoxydul ausscheidet; diese Reaction ist so empfindlich, dass dadurch in der Flüssigkeit noch 0,00001 Traubenzucker durch den rothen Absatz, und selbst noch 0,000001 Traubenzucker durch die röthliche Färbung der Flüssigkeit erkannt werden kann (zugleich unterscheidet sich die Glucose durch das ganze Verhalten der Lösung von Stärke, Gummi und Dextrin; (Trommer)[1]). — Aus einer stark alkalischen Lösung von weinsaurem Kupferoxyd scheidet 1 Aeq. Glucose 5 Aeq. Kupferoxydul ($5\,Cu_2O$) ab, reducirt also 10 Aeq. Kupferoxydsalz; danach dient die titrirte alkalische Lösung von weinsaurem Kupferoxyd zur quantitativen Bestimmung von Glucose, welche durch den Sauerstoff des Metalloxyds zu Gummisäure wird, wobei aber zugleich ein eigenthümliches Gummi entsteht: $C_{24}H_{24}O_{24} + 10\,O = 2\,(C_6H_5O_{10}) + C_{12}H_{13}O_{13} + HO$. Die Gummisäure, $C_6H_5O_{10}$, bildet rhombische Krystalle, ist sauer, leicht in Wasser und Weingeist löslich, zersetzt sich schon über 60°. Die gummisauren Alkalien sind leicht löslich; der gummisaure Baryt, $2\,BaO\,.\,C_6H_5O_{10} + HO$, ist in Wasser und auch in Essig schwer löslich; das Kalksalz, $2\,CaO\,.\,C_6H_5O_{10} + 3\,HO$, ist ein in Säuren und auch in Chlorcalciumlösung löslicher flockiger Niederschlag; das Bleisalz, $3\,PbO\,.\,C_6H_5O_{10} + 3\,HO$, ist schwer in Essigsäure, leicht in Salpetersäure löslich. Das Silbersalz, $2\,AgO\,.\,C_6H_5O_{10}$, ist ein gelblicher Niederschlag, der sich am Licht leicht zersetzt, bei 155° schon detonirt.

Das neben Gummisäure entstehende Gummi, $C_{12}H_{13}O_{13}$ (?), ist schwach sauer, leicht löslich in Wasser; mit Salpetersäure erhitzt giebt es Oxalsäure, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht Zucker.

Basisch-salpetersaures Wismuthoxyd mit wässerigem kohlensaurem Natron erhitzt, färbt sich auf Zusatz von Glucose durch Reduction schwarzbraun; auch Quecksilbersalze werden reducirt.

Reines Silberoxyd sowie das Carbonat und Nitrat werden durch Erhitzen mit Glucose reducirt; aus einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat scheidet sich auf Zusatz von alkalischer Zuckerlösung das Silber als Spiegel ab, was man zur Darstellung von Silberspiegeln be-

---

[1]) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 39, S. 360. — [2]) Reichardt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 127, S. 297; Jahresbericht 1863, S. 575.

nutzen kann. Chlorsilber wird durch Kochen mit kohlensaurem Natron und Glucose zu Metall reducirt; Platinchlorid wird dagegen nicht reducirt.

Salpetersaures Kobaltoxydul in verdünnter siedender Lösung mit Krümelzucker und Kali versetzt, bleibt klar; ist die Flüssigkeit concentrirt, so scheidet sich ein hellblauer Niederschlag ab (Unterschied von Rohrzucker).

Rauchende Salpetersäure giebt mit Glucose die bis jetzt nicht näher untersuchte Nitroglucose. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure bildet sich Oxalsäure und Zuckersäure, aber keine Weinsäure. Concentrirte Schwefelsäure giebt mit Glucose in der Kälte Glucose-Schwefelsäure (s. unten); beim Erwärmen mit der Säure tritt Verkohlung ein.

Verdünnte Schwefelsäure färbt beim Kochen die Glucose braun durch Bildung von Huminsubstanzen.

Jod färbt die Glucose nicht; beim Erhitzen mit Jod und Natronbicarbonat bildet sich Jodoform. Chlorgas verwandelt Glucose in eine braune oder schwarze Masse.

Wird Glucose mit wasserhaltendem Zinnchlorid ($SnCl_2 + 5\,HO$) auf 120° bis 130° erhitzt, so bilden sich braune unlösliche Körper [1]).

Alkalien und alkalische Erden führen die Glucose langsam in der Kälte, rasch in der Wärme in Glucinsäure und Melassinsäure (s. S. 57) über; bei weiterer Einwirkung bilden sich humusartige Substanzen. Bei der trocknen Destillation von Glucose mit Kalkhydrat bildet sich Metaceton und Phoron. — Natriumamalgam verwandelt die Glucose in alkalischer Lösung in Mannit ($C_{12}H_{14}O_{12}$).

In Ammoniakgas auf 110° erhitzt, giebt Glucose eine braune Masse, welche jetzt einen stickstoffhaltigen Körper enthält, der in Alkohol löslich ist, und mit Kalilauge erhitzt nur einen kleinen Theil des Stickstoffs abscheidet [2]). Indigo wird in alkalischer Lösung durch Glucose in der Kälte langsam, rascher beim Erhitzen reducirt [3]).

Die Glucose zerfällt leicht bei Gegenwart von Fermenten; je nach der Art derselben, nach Temperatur und nach der sauren oder alkalischen Beschaffenheit der Flüssigkeit bilden sich verschiedene Producte. Unter Einfluss von Bierhefe oder Weinhefe geht besonders leicht die schwach saure Lösung rasch in Alkoholgährung über; als Hauptproducte treten hierbei Alkohol und Kohlensäure auf:

$$C_{12}H_{12}O_{12} = 2\,C_4H_6O_2 + 2\,C_2O_4.$$

Ein Theil der Glucose (5 bis 7 Proc. etwa) wird aber immer in anderer Weise zersetzt, namentlich bildet sich immer etwas Glycerin (3,0 bis 3,5 Proc.) und Bernsteinsäure:

$$7\,(C_{12}H_{12}O_{12}) = 6\,C_6H_8O_6 + 6\,C_8H_6O_8.$$

Weiter wird ein kleiner Theil des Zuckers zu Cellulose und Fett (zusammen 1,2 bis 1,5 Proc.) [4]). Ausserdem entstehen immer geringe

[1]) Maumené, Compt. rend. Bd. 39, S. 422. — [2]) Thénard, Compt. rend. Bd. 52, S. 795. — [3]) Mulder, Chem. Centralbl. 1861, S. 176. — [4]) Pasteur. Annales de chim. et de phys. [3] Bd. 58, S. 323.

Digitized by Google

Mengen der mit dem Aethylalkohol homologen Alkohole, Propyl- Butyl- und besonders Amylalkohol.

Bei Gegenwart von Alkali, Kreide, kohlensaurem Natron und etwas erhöhter Temperatur entwickelt sich leicht Milchsäureferment und es tritt Milchsäuregährung ein:

$$C_{12}H_{12}O_{12} = 2\,C_6H_6O_6.$$

Zugleich entstehen hierbei meistens Buttersäure, Essigsäure, Mannit und andere Producte. Zuweilen geht die Milchsäuregährung durch ein animalisches Ferment in Buttersäuregährung über:

$$C_{12}H_{12}O_{12} = C_8H_8O_4 + 2\,C_2O_4 + 4\,H.$$

In mit Eiweiss versetzter Zuckerlösung tritt zuweilen eine schleimige Gährung ein; es bildet sich Mannit und ein eigenthümliches dem arabischen Gummi ähnliches Gummi (s. S. 21); zu gleicher Zeit findet Entwickelung von Kohlensäure statt. Eine ähnliche Zersetzung tritt zuweilen in weissen Weinen ein, die dickflüssig und zähe werden.

Die Glucose verbindet sich mit Basen, auch mit einigen Salzen, besonders mit Säuren und Alkoholen. Glucose wird aber leicht von den Basen zersetzt, die Verbindungen damit sind daher wenig beständig.

Glucose-Kali, $KO\,.\,C_{24}H_{24}O_{24}$, bildet sich beim Kochen von Zucker mit kohlensaurem Alkali; krystallinisch scheidet es sich aus einer Lösung von Glucose in starkem Alkohol auf Zusatz von alkoholischer Kalilösung ab; es schmeckt nicht süss und löst sich leicht in Wasser.

Glucose-Natron, $NaO\,.\,C_{24}H_{24}O_{24}$, verhält sich wie das Kalisalz.

Glucose-Baryt, $2\,BaO\,.\,C_{24}H_{22}O_{22}$, wird aus der alkoholischen Zuckerlösung durch in Weingeist gelöstes Barythydrat als weisses Pulver gefällt, es ist leicht in Wasser löslich.

Ein basisches Salz $3\,BaO\,.\,C_{24}H_{24}O_{24}$ wird aus einem Gemenge von Barytwasser und überschüssiger Glucoselösung durch Alkohol gefällt.

Glucose-Kalk, $3\,CaO\,.\,C_{24}H_{24}O_{24}$, bildet sich beim Lösen von hinreichend Zucker in Kalkmilch und Fällen der Lösung mit Alkohol. Die Verbindung löst sich in Wasser und in wässerigem Weingeist.

Glucose-Bleioxyd, $4\,PbO\,.\,C_{12}H_8O_8$, erhielt Soubeiran, indem er eine Lösung von Glucose und Bleizucker mit überschüssigem Ammoniak versetzte, und den weissen Niederschlag bei 100° trocknete.

Die Verbindung $6\,PbO\,.\,C_{24}H_{21}O_{21}$ bildet sich nach Péligot, wenn die Lösung des Zuckers mit einer ammoniakalischen Lösung von Bleizucker versetzt wird.

Glucose-Chlornatrium. Beide Körper vereinigen sich leicht und in mehreren Verhältnissen zu krystallisirbaren Verbindungen, in denen das Rotationsvermögen genau das der unverbundenen Glucose ist; die frisch bereitete Lösung hat Anfangs ein doppelt so grosses Drehungsvermögen, als nach einiger Zeit.

1) $NaCl\,.\,C_{24}H_{24}O_{24} + 2\,HO$ bildet sich leicht beim Verdampfen der Lösungen; wird zuweilen aus diabetischem Harn erhalten; die Krystalle sind hell glänzend, hart wie Kandis, rhombisch nach Pasteur,

Digitized by Google

rhomboëdrisch nach Schabus; sie lösen sich leicht in Wasser, schwieriger in Weingeist; bei 100° getrocknet sind sie wasserfrei.

2) $2\,NaCl\,.\,C_{24}H_{24}O_{24} + 2\,HO$. Diese Verbindung wurde beim langsamen Verdampfen von mit Kochsalz gesättigtem diabetischem Harn in gut ausgebildeten Krystallen erhalten. Die Verbindung ist bei 130° getrocknet wasserfrei.

3) $4\,NaCl\,.\,C_{24}H_{24}O_{24}$ bildet sich zuweilen neben der vorigen Verbindung in kleineren Krystallen.

Glucose-Bromnatrium, $NaBr\,.\,C_{24}H_{24}O_{24}$, krystallisirt beim langsamen Verdampfen der wässerigen Lösung in wasserhellen rhomboëdrischen Krystallen.

Glucose-Borax ist nur in Lösung bekannt.

Verbindungen von Glucose mit Säuren.

Die Glucose verbindet sich beim längeren Erhitzen mit Säuren unter Abscheidung von Wasser zu Verbindungen, die zur Classe der Sacharide gehören, und als Aetherverbindungen des Glucosans $C_{24}H_{20}O_{20}$ betrachtet werden können. Bei Einwirkung von mehrbasischen Säuren bilden sich hierbei auch zusammengesetzte Säuren.

Diese Verbindungen der Glucose, die Glucoside, bilden sich zum Theil auch beim Erhitzen der Säuren mit anderen Kohlehydraten, Stärkmehl, Rohrzucker u. s. w. Andere Glucoside kommen in der Natur vor; diese Verbindungen und die Eigenschaften der Glucoside überhaupt werden später in einem besonderen Abschnitte besprochen.

Die Glucoside der Säuren stellt Berthelot[1]) durch Erhitzen von Glucose mit der betreffenden Säure bei 100° bis 200° dar; die gleichen Verbindungen entstehen meist auch aus Rohrzucker, zum Theil auch aus Stärkmehl oder Dextrin; sie sind zum Theil sauer, meistens neutral; durch wässerige Säuren und Alkalien sowie durch Einwirkung von Salzsäure mit Alkohol werden sie zersetzt, im letzteren Fall unter Bildung vom Aether der betreffenden Säure. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt sie.

Glucose-Schwefelsäure; Glucotetraschwefelsäure. Diese Säure ist im freien Zustande $HO\,.\,C_{48}H_{40}(S_2O_4)O_{42}$; sie wird erhalten, wenn man 1 Thl. im Wasserbad geschmolzene Glucose unter Vermeidung aller Erhitzung mit $1\frac{1}{2}$ Thln. concentrirter Schwefelsäure mengt, dann mit kohlensaurem Kalk sättigt, aus dem Filtrat durch essigsauren Baryt die Schwefelsäure, und dann mit Bleiessig die Zuckerschwefelsäure fällt, es fällt ein basisches Salz nieder, $8\,PbO\,.\,C_{48}H_{40}(S_2O_4)O_{42}$. Durch Zerlegung des Salzes mit Schwefelwasserstoff wird die freie Glucoschwefelsäure erhalten; sie schmeckt sauer und zugleich süsslich, zerfällt beim Abdampfen in der Wärme in Glucose und Schwefelsäure; sie giebt nur lösliche Salze mit Ausnahme des oben erwähnten basischen Bleisalzes.

---

[1]) Chim. organ. Paris 1860, Bd. II, S. 271.

Digitized by Google

Glucose-Phosphorsäure bildet sich beim Erhitzen beider Körper nur in kleiner Menge.

Glucose-Essigsäure; Hexacetglucosan: $C_{36}H_{22}O_{22} = C_{12}H_4(C_4H_3O_2)_6O_{10}$. Wird durch 50stündiges Erhitzen von Glucose oder Rohrzucker mit Essigsäurehydrat auf 100° dargestellt. Es ist eine farblose ölartige Verbindung von bitterem Geschmack und schwachem an Kornöl erinnerndem Geruch. Sie löst sich in Wasser nicht in allen Verhältnissen, leicht in Alkohol oder Aether; beim Sieden wird die Verbindung zersetzt.

Buttersäureglucosid; Dibutyringlucosan: $C_{28}H_{22}O_{14} = C_{12}H_8(C_8H_7O_2)_2O_{10}$. Man erhitzt Glucose mit Buttersäure in zugeschmolzenen Röhren auf 100°, die Masse wird mit kohlensaurem und etwas kaustischem Alkali neutralisirt, dann rasch mit Aether ausgezogen und das Filtrat verdampft, nachdem es nöthigenfalls vorher mit Thierkohle behandelt war. Es ist ein gelblicher öliger Körper, der neutral reagirt, eigenthümlich schwach aromatisch riecht, auf Papier einen Fettfleck macht, sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether löst.

Stearinsäure-Glucosid; Distearylglucosan: $C_{84}H_{78}O_{14} = C_{12}H_8(C_{36}H_{35}O_2)_2O_{10}$. Bildet sich beim Erhitzen der Bestandtheile auf 120°, es wird wie angegeben gereinigt. Es ist eine farblose feste wachsartige dem Stearin ähnliche Substanz, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leichter in Aether.

Benzoësäure-Glucosid; Glucobenzoësäure; Dibenzoylglucose: $C_{40}H_{18}O_{14} = C_{12}H_8(C_{14}H_5O_2)_2O_{10}$. Bildet sich beim Erhitzen von Glucose oder Rohrzucker mit Benzoësäure bei 100° bis 120° C. Dieses Glucosid ist eine neutrale ölige Flüssigkeit von bitterlichem und gewürzhaftem eigenthümlichen Geschmack; sie ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich.

Bernsteinsäure-Glucosid; Glucosuccinylsäure. Bildet sich beim Erhitzen von Rohrzucker mit Bernsteinsäure bei 120° bis 130°; es ist ein brauner Syrup, das Kalksalz ist unlöslich in Alkohol.

Citronsäure-Glucosid; Glucohexacitronsäure: $C_{84}H_{56}O_{92} = C_{12}H_4(C_{12}H_5O_{10})_6O_{10} + 22\,HO$. Die Säure soll einbasisch sein, das Kalk- und Magnesiasalz sind in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich.

Weinsäure-Glucosid; Glucobiweinsäure: $C_{28}H_{18}O_{30} = C_{12}H_{10}(C_8H_4O_8)_2O_{14}$, entsteht durch 15- bis 20stündiges Erhitzen von Weinsäure mit Rohrzucker auf 120° C.; die Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser und kohlensaurem Kalk zusammengebracht, und das Filtrat mit dem doppelten Volumen Alkohol gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen im Wasser gelöst, nochmals gefällt, und zum dritten Mal gelöst und gefällt, um freie Weinsäure und Zucker zu entfernen; durch Zersetzen mit Oxalsäure wird die freie Glucoweinsäure erhalten; sie ist zweibasisch, das Kalksalz, bei 110° getrocknet, ist $2\,CaO \,.\, C_{28}H_{16}O_{28} + 2\,HO$; es ist löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist; es reducirt die alkalische Kupferlösung.

Weinsäure-Glucosid; Glucotetraweinsäure: $C_{44}H_{26}O_{50} = C_{12}H_{10}$

Digitized by Google

$(C_8H_4O_8)_4O_{18}$ bildet sich beim längeren Erhitzen von gleichen Theilen Weinsäure und Glucose in offenen Gefässen auf 120° C.; durch Sättigen mit Kreide und Behandeln der Lösung mit Weingeist, wie bei der vorhergehenden Säure angegeben, wird das reine Kalksalz und daraus die Säure dargestellt. Nach Berthelot findet sich diese Säure in dem Saft reifer Trauben und kann durch Sättigen mit Kreide und Fällen mit Alkohol daraus abgeschieden werden. Die Säure zerfällt beim Kochen in wässeriger Lösung rasch in Zucker und Weinsäure. Sie ist nicht gährungsfähig, zerlegt aber die alkoholische Kupferoxydlösung und ebenso wirken die Salze. Der glucotetraweinsaure Kalk, $4CaO . C_{44}H_{22}O_{46} + 4HO + 15$ aq., ist ein weisses lockeres amorphes in Wasser lösliches Pulver; bei 110° verliert es 15 Aeq. Wasser.

Das Magnesiasalz ist $8MgO . C_{44}H_{22}O_{46} + 12HO + 36$ aq.

Das neutrale Bleisalz ist unlöslich in Wasser; das saure Salz $2PbO . C_{44}H_{24}O_{48} + 12HO$ ist bei 110° getrocknet wasserfrei.

Aethyl-Glucosid: $C_{20}H_{18}O_{10}$ oder $C_{12}H_8(C_4H_5)_2O_{10}$, von Berthelot dargestellt, bildet sich beim längeren Erhitzen von Bromäthyl mit Kalihydrat und Rohrzucker bei 100° in zugeschmolzenen Röhren und Ausziehen der Masse mit Aether. Das Aethylglucosid ist ein farbloses Oel, schwach aber angenehm riechend, nicht flüchtig, wenig in Wasser, leicht in Aether löslich; es reducirt die alkalische Lösung von weinsaurem Kupfer; mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt giebt es Alkohol und Glucose.

Der natürliche Traubenzucker macht einen Hauptbestandtheil des Traubensaftes und anderer Obstsäfte aus; künstlicher Traubenzucker findet jetzt eine ausgedehnte Anwendung in der Bierbrauerei und zum Gallisiren geringerer Weine. Die Glucose unterscheidet sich vom Rohrzucker leicht durch die Unfähigkeit, grosse Krystalle zu bilden, durch die Veränderlichkeit und Stärke der Polarisation, sowie durch leichte Zersetzbarkeit mittelst Alkalien, die leichte Reduction von weinsaurem Kupferoxyd-Kali, von basischem Wismuthsalz und von Indigo, und es lässt sich so selbst die Beimengung der Glucose im Rohrzucker entdecken. Durch die leichtere Löslichkeit, das verschiedene Polarisationsvermögen, Unveränderlichkeit beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure und leichtere Gährungsfähigkeit unterscheidet sich die Glucose vom Milchzucker, welcher überdies mit Salpetersäure gekocht hauptsächlich Schleimsäure giebt, während aus Glucose hierbei Oxalsäure entsteht.

Die Glucose hat die grösste Aehnlichkeit mit der Maltose und Levulose, von welchen sie sich hauptsächlich durch das verschiedene Rotationsvermögen unterscheidet. Zur quantitativen Bestimmung von Glucose dient das Verhalten gegen eine alkalische Lösung von weinsaurem Kupferoxyd-Kali, indem 1,000 Grm. wasserfreie Glucose aus 6,930 Grm. Kupfervitriol das Kupfer als Oxydul abscheidet [1]) (ähnlich kann eine alka-

[1]) Fehling, Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 72, S. 106; Bd. 117, S. 276.

Digitized by Google

lische Lösung von Ferridcyankalium benutzt werden [1])); oder die Gährungsprobe, wobei 0,4665 [2]) Grm. Kohlensäure 1,000 Grm. wasserfreier Glucose entsprechen. Endlich kann auch das Drehungsvermögen einer Lösung zur quantitativen Bestimmung der Glucose dienen, wofür Pohl [3]) Formeln gegeben hat.

Glucinsäure.

Kalizuckersäure: $C_{24}H_{18}O_{18}$; nach Péligot: $C_8H_6O_6$. Dieses Zersetzungsproduct der Glucose bildet sich durch Einwirkung von Alkalien; nach Mulder bildet es sich auch bei Einwirkung von verdünnter Säure auf Rohrzucker. Ein Gemenge von Traubenzucker mit krystallisirtem Barythydrat auf 100° erwärmt, zersetzt sich rasch unter starker Wärmeentwicklung und Aufblähen, und enthält dann glucinsaures Salz. Auch bei gewöhnlicher Temperatur verwandelt gelöste Glucose mit Baryt oder Kalk versetzt sich in einigen Wochen in Glucinsäure. Durch Abscheidung der freien Base mit Kohlensäure, Zersetzen des Salzes durch Fällen mit Bleiessig und Zersetzen des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösung wird die freie Glucinsäure als amorphe saure in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse erhalten. Die Glucinsäure bildet mit den Alkalien und Erdalkalien lösliche Salze, deren Lösung durch Bleiessig sowie durch salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberoxydul gefällt wird.

Das Kalksalz $3\,CaO\,.\,C_{24}H_{15}O_{15}$ ist in Wasser löslich und wird durch Alkohol gefällt. Kohlensäure fällt einen Theil der Base und bildet ein saures Kalksalz, welches in feinen Nadeln krystallisirt.

Das basische Bleisalz $6\,PbO\,.\,C_{24}H_{15}O_{15}$ ist ein weisser amorpher Niederschlag. Das neutrale Bleisalz ist löslich.

Bei Einwirkung von Luft auf Glucinsäure und glucinsaure Salze entsteht die Apoglucinsäure, nach Mulder $C_{18}H_{10}O_9$, eine braune amorphe Masse, die sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol und gar nicht in Aether löst; sie bildet mit den Alkalien dunkelrothe Auflösungen, die mit Blei- und Silbersalzen braune gallertartige Niederschläge geben (Mulder). Beim längeren Erhitzen von Glucose mit Baryt färbt sich die Lösung schwarzbraun; sie enthält dann Péligot's [4]) Melassinsäure, eine schwarze amorphe Masse, den Humussubstanzen ähnlich; er giebt ihr die Formel $C_{24}H_{10}O_{10}$.

---

[1]) Gentele, Dingler's polyt. Journ. Bd. 152, S. 68 u. 139; Bd. 158, S. 427.

[2]) Pasteur giebt nach seinen Versuchen diese Zahl; die Rechnung nach der Formel $C_{12}H_{12}O_{12} = 2\,C_2O_4 + 2\,C_4H_6O_2$ würde 0,489 geben. Wie angegeben bildet sich aber nicht blos Alkohol und Kohlensäure s. S. 52.

[3]) Bericht d. Wiener Akad. 1856 Bd. 21, S. 492; Chem. Centralbl. 1857, S. 11.

[4]) Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 67, S. 158.

Digitized by Google

Levulose.

Links-Glucose; Linksdrehender Zucker; Schleimzucker [1]); unkrystallisirbarer Fruchtzucker.—Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}O_{12}$ oder $C_{24}H_{24}O_{24}$. Die Levulose findet sich häufig, so im sauren Safte verschiedener Früchte, der Trauben, Kirschen u. s. w., im flüssigen Theil des Honigs, in dem durch Einwirkung von Wärme, Hefe oder Säuren veränderten Rohrzucker; die Levulose ist hier immer gemengt mit Glucose, zum Theil mit Dextrin, Gummi und ähnlichen Substanzen. Bei der Behandlung von Rohrzucker mit Hefe oder verdünnter Säure bildet sich zuerst ein Gemenge von gleichen Theilen Glucose und Levulose (s. unten Invertzucker); wahrscheinlich enthalten die Früchte ursprünglich Rohrzucker und durch Einwirkung von Säuren hieraus gebildeten Invertzucker; indem sich dann aber vorzugsweise die Glucose weiter zersetzt, bleibt im Rückstand Levulose vorwaltend. Um Levulose von Glucose zu trennen, werden 10 Grm. Invertzucker mit 6 Grm. Kalkhydrat und 100 Grm. Wasser innig gemischt; der nach einiger Zeit entstandene Brei wird ausgepresst um Glucose-Kalk zu entfernen, der feste Rückstand Levulose-Kalk wird mit wässeriger Oxalsäure versetzt und das Filtrat im Wasserbad verdampft. In gleicher Weise lässt sich die Levulose aus Fruchtsäften darstellen.

Reine Levulose wird direct aus Inulin durch längere Einwirkung von Säuren erhalten.

Die Levulose ist ein farbloser Syrup, schmeckt fast wie Rohrzucker, löst sich in Wasser und Branntwein leichter als Glucose, ist unlöslich in absolutem Alkohol. Ihr Rotationsvermögen ist bei $15^0 = -106^0$; beim Erwärmen nimmt es ab; bei $52^0 = -79^0,5'$; bei $90^0 = -53^0$. Die Levulose wird schon über 100^0 zersetzt; es bildet sich Levulosan (s. unten); verdünnte Säuren zersetzen Levulose leichter, verdünnte Alkalien und Hefe weniger leicht als Glucose. Die Levulose bildet mit hinreichend Kalk eine in Wasser wenig lösliche in mikroskopischen Nadeln krystallisirende Verbindung: $3\,CaO\,.\,C_{12}H_{12}O_{12}$; mit weniger Kalk bildet sie eine lösliche Verbindung; beide Verbindungen zersetzen sich leicht an der Luft.

Die genannten Eigenschaften unterscheiden die Levulose hinreichend von der Glucose, der sie sich sonst ähnlich verhält.

Levulosan [2]).

Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_{24}H_{20}O_{20}$. Dem Glucosan entsprechende Verbindungen, welche durch Erhitzen von Levulose rein, bei längerem Erhitzen von Rohrzucker auf 160^0 gemengt mit Glucose

[1]) Dubrunfaut, Compt. rend. Bd. 29, S. 51; Bd. 42, S. 803; S. 901; Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 21, S. 169; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 42, S. 418; Bd. 69. S. 208 u. 438. — [2]) Gélis, Compt. rend. Bd. 48, S. 1062; Jahresbericht 1859. S. 547.

Digitized by Google

erhalten wird. Wird das aus dem Rohrzucker hierbei erhaltene Gemenge mit Wasser und Hefe versetzt, so vergährt die Glucose; nach dem Eindampfen des Filtrats und Erhitzen auf 170° bleibt Levulosan als amorphe in Wasser lösliche Masse, deren Rotationsvermögen = + 15° ist; das Levulosan wird durch Kochen mit Wasser oder verdünnter Säure leicht zu Levulose; es ist nicht direct gährungsfähig.

Invertzucker.

Modificirter oder umgewandelter Rohrzucker [1]); Fruchtzucker oder Schleimzucker zum Theil; als *Sucre interverti* bezeichnet, weil bei seiner Bildung aus Rohrzucker das Rotationsvermögen aus rechts in links übergeht. Ein Gemenge von Glucose und Levulose.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}O_{12}$ oder $C_{24}H_{24}O_{24}$. — Es ist ein Zersetzungsproduct des Rohrzuckers durch Einwirkung von Säuren oder Hefe, von Kirchhoff zuerst beobachtet; Biot zeigte, dass dieser Körper trotz des Gehalts an Glucose links polarisire; Dubrunfaut zeigte zuerst, dass das Product gleiche Theile der isomeren Glucose und Levulose enthalte. Rohrzucker verwandelt sich bei Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren besonders in der Wärme rasch in dieses Gemenge, langsamer bei Einwirkung von Citronsäure oder Weinsäure. Auch der in Wasser lösliche Theil der Bierhefe, sowie nach Buignet ein eigenthümliches in den Früchten enthaltendes Ferment bewirken leicht dieselbe Umwandlung des Rohrzuckers. Endlich bildet sich Invertzucker auch beim Schimmeln von Rohrzuckerlösung.

Der Invertzucker findet sich in vielen Früchten; zuweilen neben Rohrzucker; ebenso im Bienenhonig, im Honigthau; in der Manna von Kurdistan einer Art Honigthau ist in 100 Thln. 61 Rohrzucker neben 16,5 Invertzucker; in der Manna von Tamarix mannifera ist in 100 Thln. 55 Rohrzucker und 25 Invertzucker. Der Invertzucker ist syrupartig und hat alle Eigenschaften eines Gemenges von Glucose und Levulose, beim längeren Stehen des concentrirten Syrups scheidet sich Glucose ab, beim Behandeln mit Kalk bildet sich unlöslicher Levulose-Kalk. Das Rotationsvermögen des Invertzuckers ist entsprechend dem Vermögen der Gemengtheile bei 14° C. = — 26,65°; bei 52° C. = — 13,3° und bei 90° C. = 0°. Durch Gährung wird die Glucose schneller zersetzt als die Levulose und zwar im Verhältniss von 2 At. Glucose (Rotationsvermögen = 2 . + 48° = + 96°) auf 1 At. Levulose (Rotationsvermögen — 96°), daher sich zuerst das optische Verhalten nicht ändert; wenn dann aber die Gährung vorgeschritten ist, so enthält der Rückstand 1 At. Glucose auf 2 At. Levulose und das Rotationsvermögen ist dann — 53,3°. Das sonstige chemische Verhalten des Invertzuckers ist ganz das eines Gemenges.

[1]) Dubrunfaut, Compt. rend. Bd. 42, S. 901; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 59, S. 438.

Digitized by Google

Maltose.

Malzzucker; Malzglucose; Malzfruchtzucker [1]). Der aus der gekeimten Gerste entstehende, sowie der durch Einwirkung von Diastase auf Stärkmehl oder bei der freiwilligen Zersetzung von Stärkekleister gebildete Zucker theilt die meisten Eigenschaften: Zusammensetzung, Bildung von kleinen Krystallen, Löslichkeit, Gährungsfähigkeit mit der Glucose; er unterscheidet sich nur durch sein stärkeres Rotationsvermögen $[\alpha] = + 159^0$, welches sich auch beim Stehen nicht ändert; dann löst er sich in Alkohol weniger leicht als Glucose, und wird durch wässerige Alkalien weniger leicht zersetzt, durch Kochen mit verdünnter Säure wird er in Glucose verwandelt. Nach den Versuchen von Musculus lässt sich annehmen, dass die Maltose neben Glucose Dextrin enthält, was die Abweichung in den Eigenschaften erklären würde.

Nicht gährungsfähige Zuckerarten.

Phenose.

Ein von Carius [2]) dargestelltes zuckerähnliches Kohlehydrat. Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}O_{12}$ oder $C_{24}H_{24}O_{24}$. Dieser Körper ist fest schwach gefärbt, amorph, er schmeckt süss, ist zerfliesslich, löst sich leicht in Wasser, auch in Alkohol, ist unlöslich in Aether.

Die Phenose wird aus dem durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Benzol erhaltenen Körper $C_{12}H_9Cl_3O_6$ dargestellt, indem die Lösung desselben in verdünntem Alkohol mit der genügenden Menge kohlensauren Natron erhitzt wird: $C_{12}H_9Cl_3O_6 + 3(NaO \,.\, CO_2 \,.\, HO) = C_{12}H_{12}O_{12} + 3\,NaCl + 3\,CO_2$. Nach dem Neutralisiren mit Alkohol und Schütteln mit Aether bleibt Phenose in der wässerigen Lösung und wird nach dem Eindampfen und Fällen mit Bleizucker aus dem Filtrat durch Bleiessig mit Zusatz von Ammoniak gefällt; das basische Bleisalz wird in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und nach dem Entfärben mit Thierkohle verdampft.

Die Phenose zersetzt sich schon etwas über 100°, unter Bräunung und Verbreitung von Caramelgeruch; verdünnte Säuren und Alkalien bilden humusartige Körper. Es scheint, dass die Phenose weder durch Einwirkung von Hefe noch von Käse bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk in Gährung versetzt wird. Verdünnte Salpetersäure giebt beim Kochen Oxalsäure, concentrirte Schwefelsäure giebt eine Sulfosäure, deren Barytsalz löslich ist. Mit gesättigter Jodwasserstoffsäure erhitzt bildet sie Jodwasserstoffhexylen. Sie reducirt die alkalische Kupferlösung beim Stehen langsam, die alkalische Silberlösung sogleich. Die Phenose ver-

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 21, S. 178; Journ. für prakt. Chem., Bd. 42, S. 441. — [2]) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 136, S. 336; Bd. 140, S. 322.

Digitized by Google

bindet sich mit Basen, sie löst Kalk und Baryt, das Bleisalz ist $= 6 PbO . C_{12}H_6O_6$.

Der Zusammensetzung nach gehört die Phenose zu den Kohlehydraten; sie schliesst sich zunächst den zuckerartigen Körpern an; ob sie gährungsfähig ist, bleibt noch zu entscheiden.

Sorbin.

Sorbin. Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}O_{12}$ oder $C_{24}H_{24}O_{24}$. Ward von Pelouze[1]) 1852 aus Vogelbeersaft, der 13 bis 14 Monate lang sich selbst überlassen war, dargestellt. Byschl[2]) erhielt aus frischem Vogelbeersaft einen amorphen nicht gährungsfähigen Körper, den er amorphes Sorbin nannte.

Das Sorbin bildet regelmässige durchsichtige farblose harte rhombische Krystalle, von 1,65 specif. Gewicht; sie knirschen zwischen den Zähnen und lösen sich in etwa $^1/_2$ Thl. Wasser, die concentrirte Lösung hat ein specifisches Gewicht von 1,372 bei 15°; Sorbin löst sich selbst beim Sieden wenig in absolutem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten in Octaëdern ab; in wässeriger Lösung ist sein Drehungsvermögen $= - 46,9^0$, es verändert sich kaum mit der Temperatur.

Das Sorbin ward durch Eindampfen des nach längerem Stehen klaren Vogelbeersaftes erhalten, es krystallisirt aus der syrupdicken Flüssigkeit und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Das Sorbin bildet auf 150° bis 160° erhitzt Pyrosorbinsäure (s. unten), bei stärkerem Erhitzen verkohlt es mit dem Geruch nach Caramel. Mit Salpetersäure erhitzt giebt es reichlich Oxalsäure; concentrirte Schwefelsäure zersetzt es schnell; verdünnte Säure verändert es auch bei längerem Kochen nicht. Starke Salzsäure verwandelt es in humusartige Substanzen. Es wird durch Alkalien schnell gelb gefärbt und reducirt weinsaures Kupferoxyd-Kali schon in der Kälte. Bierhefe setzt es nicht in Gährung; mit Käse und Kreide versetzt giebt es bei längerem Stehen viel Milchsäure, neben etwas Buttersäure und Weingeist[3]). Mit Weinsäure auf 100° erhitzt giebt es eine saure Verbindung, die Sorbitartrinsäure von Berthelot.

Mit Chlornatrium bildet das Sorbin eine in mikroskopischen Würfeln krystallisirende Verbindung. In wässeriger Lösung mit Bleiessig und Ammoniak versetzt erzeugt es einen weissen Niederschlag: $4 PbO . C_{12}H_9O_9$.

Die Pyrosorbinsäure, Sorbinsäure von Pelouze, wird erhalten durch längeres Erhitzen des Sorbin auf 150° bis 180°, Lösen der rothen Masse in wässerigem Alkali und Fällen mit Salzsäure. Die so erhaltene amorphe dunkelrothe oder fast schwarze Masse ist unlöslich in Wasser, Alkohol

[1]) Compt. rend. Bd. 34, S. 377; Annales de chim. et de phys. [3] Bd. 35, S. 222; Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 83, S. 47; Jahresber. 1852, S. 654. — [2]) Buchner's Repert. 1854. Bd. 3, S. 4.

[3]) Berthelot, Annales de chim. et de phys. [3] Bd. 50, S. 350.

Digitized by Google

und verdünnten Säuren; die Lösungen in wässerigem Alkali sind dunkelbraun; sie werden durch die Salze der Erdalkalien, Erden und schweren Metalle gefällt, das Bleisalz ist: $3\,PbO\,.\,C_{32}H_{18}O_{15}$.

Quercitrinzucker

ist die durch Spaltung von Quercitrin erhaltene zuckerartige Substanz genannt, nach Rigaud $C_{12}H_{15}O_{15}$; sie krystallisirt schwierig, die Lösung ist optisch inactiv, giebt mit Salpetersäure gekocht Oxalsäure, reducirt die Kupferlösung in der Wärme, wird durch Hefe aber nicht in geistige Gährung versetzt [1]).

Inosit.

Phaseomannit. — Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}O_{12}$ oder $C_{24}H_{24}O_{24}$. Dieser Körper ward 1850 von Scherer [2]) im Herzmuskel entdeckt; von Cloëtta [3]) in Lungen, Leber, Nieren und Milz von Ochsen, in den Nieren des Menschen und bei Morbus Brightii im Harn gefunden, von W. Müller [4]) im Gehirn. Vohl [5]) erhielt aus unreifen grünen Schnittbohnen (von *Phaseolus vulgaris*) den Phaseomannit, dessen Identität mit Inosit er später erkannte.

Nach Marmé [6]) ist in vielen Pflanzentheilen Inosit enthalten, namentlich in den Schoten und Samen der Gartenerbse, den Linsen, Blüthen und Wurzeln von Taraxacum, im Kraut und Beeren von Spargeln u. a. m.

Der wasserhaltende Inosit $C_{12}H_{12}O_{12} + 4\,HO$ bildet grosse wasserhelle rhombische Tafeln oder Prismen, oft nur blumenkohlartige Massen; die Krystalle verwittern an der Luft, im Vacuum oder bei 100° getrocknet sind sie wasserfrei. Sie lösen sich in 6 Thln. Wasser, die concentrirte Lösung von 1,05 specif. Gewicht ist nicht syrupartig. Inosit löst sich in wässerigem nicht in absolutem Weingeist oder in Aether. Die wässerige Lösung ist optisch inactiv.

Die thierischen Gewebe werden mit kaltem Wasser ausgezogen, die wässerige Flüssigkeit wird nach dem Abgiessen mit etwas Essigsäure versetzt und erhitzt, das Filtrat eingedampft und mit Bleizucker gefällt; aus der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit fällt Bleiessig das Inosit nebst anderen Stoffen, der Niederschlag wird in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat eingedampft; nach Zusatz von Weingeist bis zur anfangenden Trübung krystallisirt dann Inosit.

---

1) Rigaud, Jahresber. 1854, S. 617; Zwenger und Droncke, Ebendas. 1861, S. 775. Hlasiwetz erhielt aus Quercitrin den dem Mannit isomeren Isodulcit (s. Quercitrin). — 2) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 73, S. 322; Bd. 81, S. 375; Jahresber. 1850, S. 537; 1851, S. 552. — 3) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 99, S. 289; Jahresber. 1855, S. 747; 1856, S. 708; vergl. Gallois, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1865, Bd. 4, S. 264. — 4) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 103, S. 140. — 5) Ebendas. Bd. 99, S. 125; Bd. 101, S. 50; Bd. 105, S. 330. — 6) Ebendas. Bd. 129, S. 222; Jahresber. 1864, S. 584.

Digitized by Google

Um aus Bohnen Inosit zu gewinnen, bringt man die zerschnittenen Früchte in kochendes Wasser, bis sie welk sind; sie werden dann ausgepresst und die zum Syrup eingedampfte Flüssigkeit bis zur bleibenden Trübung mit Weingeist versetzt; der beim Stehen sich ausscheidende Inosit wird durch Umkrystallisiren aus Wasser mit Zusatz von Thierkohle gereinigt.

Der wasserfreie Inosit schmilzt über 210° vorsichtig erhitzt ohne Zersetzung zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim raschen Erkalten krystallinisch, beim langsamen Erkalten amorph erstarrt. Stärker erhitzt wird er zersetzt unter Entwicklung stechend riechender Dämpfe. Mit verdünnter Salpetersäure gekocht wird er langsam zu Oxalsäure oxydirt; wird Inositlösung mit Salpetersäure zur Trockne verdunstet, und der Rückstand nach Zusatz von Ammoniak und etwas Chlorcalcium nochmals eingedampft, so bleibt ein rosenrother Rückstand, eine Reaction, durch welche noch 0,5 Milligrm. Inosit erkannt werden kann. Concentrirte Salpetersäure von 1,52 löst Inosit, auf Zusatz von Schwefelsäure scheidet sich Nitroinosit, $C_{12}H_6(NO_4)_6O_{12}$, ab; dasselbe krystallisirt aus Weingeist in farblosen Rhomboëdern, die in Wasser unlöslich sind, beim Erhitzen zu einem Oele schmelzen, das nach dem Erkalten eine feste amorphe erst allmälig krystallinisch werdende Masse bildet. Es verpufft durch den Schlag wie beim Erhitzen; es scheidet aus alkalischer Kupferlösung Kupferoxydul und aus ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel ab.

Der Inosit wird erst bei stärkerem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt; durch Kochen mit verdünnter Säure wird es nicht verändert. Auch wässerige Alkalien wirken nicht zersetzend ein, eben so wenig alkalische Kupferlösung. Es wird von Hefe nicht in Gährung versetzt; auf Zusatz von Käse und Kreide giebt es Milchsäure, Buttersäure und Kohlensäure.

Scyllit.

Eine in Leber, Nieren und anderen Theilen des Rochen und des Haifisches vorkommende dem Inosit verwandte Substanz, deren Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist, 1858 von Städeler und Frerichs[1]) entdeckt.

Der Scyllit krystallisirt in harten glänzenden monoklinischen Prismen, sie schmecken schwach süsslich, lösen sich in Wasser, aber weniger leicht als Inosit, sind unlöslich in Weingeist.

Zur Darstellung von Scyllit werden die betreffenden Organe durch Zerreiben mit Glas zerkleinert, mit Weingeist angerieben und ausgepresst, die Flüssigkeit wird abgedampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen, das Filtrat zum Syrup verdunstet und mit heissem absoluten Alkohol übergossen; der darin unlösliche Theil wird in Wasser gelöst der freiwilligen Verdunstung überlassen; die Krystalle sind Taurin und Scyllit,

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 73, S. 48; Jahresber. 1858, S. 550.

Digitized by Google

durch Fällen in ziemlich concentrirter Lösung mit Bleiessig wird der Scyllit abgeschieden und aus der Verbindung mit Blei durch Schwefelwasserstoff rein erhalten.

Der Scyllit schmilzt ziemlich schwer und verkohlt erst bei stärkerer Hitze; er löst sich in Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht beim Kochen ohne Zersetzung; selbst concentrirte Schwefelsäure zersetzt ihn erst beim stärkeren Erhitzen. Concentrirte Natronlauge und alkalische Kupferlösung verändern den Scyllit nicht. Aus wässeriger Lösung wird er durch Bleiessig kleisterartig gefällt.

Anhang zu den Kohlehydraten.

Mannit.

Mannazucker. — Zusammensetzung: $C_{12}H_{14}O_{12}$, vielleicht $C_{12}H_8O_6 . 6HO$. Dieser im Pflanzenreich häufig vorkommende Körper ward 1806 von Proust in der Manna entdeckt, er findet sich hier in reichlicher Menge, ausserdem zuweilen im Honigthau, in manchen Wurzeln so von *Cepium graveolens*, *Triticum repens*, *Scorzonera hispanica* u. a.; in manchen Blättern, in den Wedeln der Cocospalme, in Schwämmen, in Algen, zuweilen im Mutterkorn. Mannit entsteht nicht selten bei Gährungen, besonders bei der schleimigen Gährung und bei der Milchsäuregährung, wenn sie bei 0^0 bis 20^0 verläuft, auch bei der weinigen Gährung von Aepfelsaft bildet sich Mannit und findet sich daher im Aepfelwein (Berthelot).

Nach de Luca[1]) findet er sich in den einzelnen Theilen des Oelbaums zu gewissen Perioden immer begleitet von Chlorophyll, das mit ihm auch wieder verschwindet; so ist er wenig in den ganz jungen Blättern enthalten, seine Menge nimmt hier im Anfang zu, später in der Blüthezeit wieder ab und ist ganz verschwunden in den gelben Blättern; die jungen Oliven sind reich an Mannit, in den reifen Früchten findet er sich nicht; auch die Blüthen enthalten Mannit, in den unbefruchtet abfallenden ist er nicht mehr vorhanden.

Der Mannit entsteht aus manchen Zuckerarten, besonders aus dem Invertzucker, durch Behandeln mit Natriumamalgam, einfach durch Aufnahme von Wasserstoff[2]).

Er krystallisirt leicht in geraden rhombischen Säulen, besonders aus Wasser, oder in feinen seideglänzenden büschelförmig gruppirten Nadeln, so vorzüglich aus Weingeist. Er schmeckt schwach süss, löst sich in 6,5 Thln. Wasser von 18^0, in heissem in jeder Menge; in absolutem Alkohol ist er sehr wenig löslich, in Branntwein löst er sich in der Siedhitze leicht und krystallisirt beim Erkalten reichlich. In Aether ist er un-

---

[1]) Compt. rend. Bd. 55, S. 470 u. 506; Jahresber. 1862, S. 505.

[2]) Linnemann, Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 123, S. 136; Jahresber. 1862, S. 478.

Digitized by Google

löslich. Die wässerige concentrirte Lösung ist nicht syrupartig, sie ist optisch inactiv.

Der Mannit wird am leichtesten aus Manna erhalten, indem man diese mit Branntwein kochend auszieht und die beim Erkalten erhaltene Krystallmasse durch Umkrystallisiren reinigt. Im Grossen stellt man in Italien den Mannit dar, indem man Manna in $^1/_2$ Thl. heissen Wasser löst, mit Eiweiss klärt und das Filtrat krystallisiren lässt; die Krystallmasse wird zerrührt, ausgepresst und die gepresste Masse nach dem Abwaschen mit Zusatz von Thierkohle aus Wasser umkrystallisirt.

Der Mannit schmilzt ohne Veränderung bei etwa 165° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zuweilen erst unter 140° krystallinisch erstarrt. Bei längerem Schmelzen sublimirt ein kleiner Theil unverändert. Bei 200° tritt Sieden ein, es entweicht Wasser und etwas Mannit, der Rückstand enthält neben viel unverändertem Mannit etwas Mannitan $C_{12}H_{12}O_{10}$; der grösste Theil Mannit bleibt selbst noch bei 250° unverändert und zersetzt sich erst bei höherer Temperatur [1]). Unter gewissen Umständen bildet sich durch Abscheidung von noch mehr Wasser Mannid ($C_{12}H_{10}O_8$ s. S. 70). — Auf einem Platinblech lassen kleinere Mengen Mannit sich fast vollständig unzersetzt verflüchtigen. — Der Mannit oxydirt sich unter Vermittelung von Wasser und Platinmohr bei 30° bis 40° C. leicht an der Luft; es bildet sich neben etwas Kohlensäure und Ameisensäure Mannitsäure (s. S. 71), zugleich Mannitan und eine optisch unwirksame aber gährungsfähige Glucose, die Mannitose.

Bei höherer Temperatur, wenn sich die Masse in Folge der Reaction stark erhitzt, treten weitere Zersetzungsproducte auf, es zeigt sich Caramelgeruch und die Bildung flüchtiger Säuren [2]).

Bei langsamer Einwirkung von Salpetersäure entstehen ähnliche Producte wie durch Vermittelung von Platinmohr; bei stärkerem Erwärmen bildet sich Zuckersäure, etwas Schleimsäure und Traubensäure [3]), zuletzt Oxalsäure.

Ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure verwandelt den Mannit in Nitromannit (S. 67). Mit Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt, giebt er hauptsächlich Kohlensäure und Ameisensäure.

Mit 6 Thln. trockenem Bleihyperoxyd zusammengerieben erhitzt Mannit sich bis zur Entzündung. Er reducirt alkalische Kupferlösung nicht [4]), verhindert aber wie Zucker die Fällung des Kupferoxyds durch Alkalien. — Mannit reducirt reines und essigsaures Silberoxyd unter Bildung von

---

[1]) Favre, Annales de chim. et de phys. [3] Bd. 11, S. 76; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 32, S. 362. — [2]) Gorup-Besanez, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 118, S. 257; Jahresber. 1861. S. 731. — [3]) Carlet, Compt. rend. Bd. 53, S. 343. — [4]) Bodenhauer (Zeitschrift f. Chem. u. Pharm. 1864, S. 724) behauptet, dass reiner Mannit die alkalische Kupferlösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 30° bis 40° rascher reducire, aber in ganz geringer Menge auf 7 Aeq. Mannit ungefähr nur 2 Aeq. Kupferoxyd.

Digitized by Google

Metallspiegeln; salpetersaures Silber- und Quecksilberoxydul, Quecksilberchlorid und Goldchlorid werden selbst beim Sieden dadurch nicht reducirt (Hirzel).

Wasserstoffsuperoxyd bildet aus Mannit einen sauren Körper, der alkalische Kupferlösung reducirt. Mannit färbt sich durch concentrirte Schwefelsäure selbst bei 100° kaum; es entsteht hierbei Mannitschwefelsäure.

Mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure erhitzt, bildet Mannit das mit Jodcaproyl isomere Hexyljodür $C_{12}H_{13}J$ [1]). Phosphorjodür (PJ_2) wirkt sehr energisch auf Mannit ein, ein Theil desselben verkohlt, während flüchtige Jodverbindungen, darunter Jodmethylen, überdestilliren [2]).

Beim Erhitzen von Mannit mit Oxalsäure auf 100° zerfällt diese ähnlich wie durch Glycerin in Kohlensäure und Ameisensäure.

Kalilauge zersetzt den Mannit selbst beim Kochen nicht; beim Schmelzen mit Kalihydrat entstehen Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure. Bei der trocknen Destillation mit Kalk treten verschiedene flüchtige Producte auf, darunter Aceton und Metaceton.

Wässeriges Ammoniak bildet mit Mannit braune stickstoffhaltende Producte ähnlich wie mit Rohrzucker.

Bierhefe bringt in Mannit nicht Weingährung hervor. Lässt man Kreide und Käse (oder Leim, Pankreasgewebe, Eiweiss oder ähnliche Substanzen) mit Mannit bei 40° einige Wochen stehen, so bildet sich Kohlensäure, Wasserstoff, Stickstoff, Essigsäure, Milchsäure, Buttersäure und Weingeist; diese Producte treten aus nicht ermittelten Ursachen in wechselnden Quantitäten auf (13 bis 33 Proc. Weingeist). Ohne Zusatz von Kalk wird die Zersetzung unregelmässig, es tritt dann besonders bei Anwendung von Testikelgewebe eine kleine Menge von linkspolarisirenden gährungsfähigem Zucker auf [3]).

Verbindungen von Mannit mit Basen. Wird Kali- oder Natronhydrat mit Mannit in Weingeist von 85 Proc. gelöst, so scheiden sich in absolutem Alkohol unlösliche Verbindungen ab [4]).

Werden Baryt, Strontian oder Kalk mit Wasser (auf 100 Mannit 33 Kalkhydrat oder äquivalente Mengen der anderen Basen und 330 Thle. Wasser) einige Tage digerirt, so giebt das Filtrat mit 81 procentigem Weingeist gemengt weisse flockige Niederschläge, die bei Abschluss der Luft getrocknet, folgende Zusammensetzung haben [5]):

$$2BaO . C_{24}H_{28}O_{24}; \; SrO . C_{24}H_{28}O_{24}; \; 3CaO . C_{24}H_{28}O_{24}.$$

Ubaldini [6]) hat folgende Verbindungen erhalten:

$$4BaO . C_{12}H_{14}O_{12} + 10HO; \; SrO . C_{12}H_{14}O_{12} + 8HO; \; 2CaO . C_{12}H_{14}O_{12}; \; CaO . C_{12}H_{14}O_{12}.$$

Wird concentrirte wässerige Mannitlösung in ungenügender Menge

[1]) Erlenmeyer u. Wanklyn, Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1861, S. 608; Jahresber. 1861. S. 731. — [2]) Buttlerow, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 111, S. 247. — [3]) Berthelot, Annales de chim. et de phys. [3] Bd. 50, S. 334; Pasteur, Ibid. Bd. 52, S. 404. — [4]) Brendecke, Brandes' Archiv [2] Bd. 16, S. 49. — [5]) Hirzel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 131, S. 50. — [6]) Compt. rend. Bd. 45, S. 1016; Jahresber. 1857, S. 503.

Digitized by Google

in eine warme ammoniakalische Lösung von Bleizucker gegossen, so scheidet sich beim Stehen oder bei Zusatz von Weingeist die Verbindung $4\,PbO\,.\,C_{12}H_{10}O_8$ in kleinen Blättchen ab. Wird diese mit Wasser behandelt, so löst sich eine neutrale Verbindung auf, während eine bleireichere Verbindung $6\,PbO\,.\,C_{12}H_{10}O_8$ zurückbleibt.

Verbindungen von Mannit mit Säuren. Mannit vereinigt sich mit Säuren unter Abscheidung von Wasser; es entstehen hierbei entweder Mannitverbindungen: $C_{12}H_{14}O_{12}$, oder durch Austreten von mehr Wasser Mannitanverbindungen: $C_{12}H_{12}O_{10}$ in welchen Wasserstoff durch organische Radicale ersetzt ist.

Nitromannit.

Salpetersäure-Mannit, Knallmannit[1]). — Zusammensetzung: $C_{12}H_8O_6 + 6\,NO_5$ oder $C_{12}H_8(NO_4)_6O_{12}$. Es bildet sich bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure oder besser von einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Mannit; man übergiesst 1 Thl. Mannit mit $4^1/_2$ Thln. Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht und $10^1/_2$ Thln. Schwefelsäure, lässt das Gemenge $^1/_4$ Stunde stehen und vermischt dann mit viel Wasser, sammelt den Niederschlag und krystallisirt aus Alkohol um.

Der Nitromannit bildet dem Mannit ähnliche weisse seideglänzende Nadeln, er löst sich bei 13° in 34,4 Thln. Alkohol von 0,81 specif. Gewicht, bei 9° in 24,4 Thln. Aether[2]). Die Lösung ist optisch activ $[\alpha] = +\,48{,}8^0$, obgleich der Mannit optisch inactiv ist[3]). Der Nitromannit[4]) schmilzt bei 70°; er zersetzt sich bei 90° (nach Tichanowitsch feucht bei 100°, trocken erst bei 120°) ohne Verpuffung; diese erfolgt beim raschen Erhitzen, so wie sehr heftig beim Schlag, nicht beim schwachen Reiben. Durch Einwirkung von Kupfer mit Schwefelsäure und etwas Wasser, so wie durch Schwefelammonium, saurem Ammoniumsulfit oder essigsaurem Eisenoxydul wird der Mannit regenerirt; Jodwasserstoff entwickelt Stickoxydul und Stickoxyd, der Rückstand enthält Mannit, und ausserdem eine geringe Menge einer bei 100° sich bräunenden Substanz[5]).

Mannitan.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}O_{10}$[6]). Das Anhydrid des Mannits. Es entsteht aus Mannit durch Abscheidung von Wasser, wenn man ihn einige Zeit auf 200° erhitzt, oder indem man ihn längere Zeit mit rauchender Salzsäure kocht; ausserdem wird es durch Zersetzung der Man-

[1]) Compt. rend. Bd. 24, S. 89 u. 391; Bd. 25, S. 121; Annal d. Chem. u. Pharm. Bd. 64, S. 397; Bd. 73, S. 59; Bd. 74, S. 347; Pharm. Centralbl. 1847, S. 892; 1849, S. 806; 1850, S. 49; 1852, S. 129; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 56, S. 337. — [2]) Loir, Bullet. de la Soc. chim. 1861, p. 113 et 115; Jahresber. 1861, S. 729. — [3]) Tichanowitsch, Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1864, S. 482; Jahresber. 1864, S. 582. — [4]) Er soll sich bei längerem Aufbewahren zersetzen; bei mir hat er sich seit vielleicht 16 Jahren ganz unverändert erhalten. [F.]

[5]) Mills, Jahresber. 1864, S. 584. — [6]) Berthelot, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 47, S. 297; Jahresbericht 1856, S. 655.

Digitized by Google

nitanverbindungen mit Wasser und wässerigen Säuren oder Basen erhalten. Durch seine grosse Löslichkeit in absolutem Alkohol lässt es sich leicht reinigen.

Das Mannitan ist ein dickflüssiger weisser etwas gefärbter Syrup, schwach süss schmeckend, leicht löslich in Wasser und absolutem Weingeist, unlöslich in Aether. Es verdampft beim Erhitzen auf 140° oder darüber zum Theil unverändert, stärker erhitzt wird es zersetzt; an der Luft zieht es rasch Feuchtigkeit an und geht allmälig in Mannit über. Mit Schwefelsäure giebt es eine zusammengesetzte Säure, deren Barytsalz in Wasser löslich ist.

Mannitanverbindungen[1]. Im Mannitan, $C_{12}H_{12}O_{10}$, können 4 At., oder nach Berthelot 6 At. Wasserstoff durch Radicale von Alkohol oder Säuren vertreten werden, demnach wäre also das Mannitan als $C_{12}H_8H_4O_{10}$ oder $C_{12}H_6H_6O_{10}$ zu bezeichnen. Die Mannitanverbindungen der Säuren entstehen leicht unter Abscheidung von Wasser, wenn Mannitan mit den betreffenden Säuren längere Zeit auf 100° bis 250° erhitzt wird. Sie entstehen in ähnlicher Weise auch aus Mannit, natürlich indem hier noch 2 At. Wasser weiter abgeschieden werden. Das so erhaltene Gemenge wird nach dem Erhitzen mit kohlensaurem Alkali oder mit Kalk versetzt, um die freie Säure zu sättigen, worauf Aether die Mannitanverbindung löst. Durch längeres oder stärkeres Erhitzen mit Wasser oder Alkohol, mit Säuren oder Basen werden die Mannitanverbindungen leicht zersetzt, indem Mannitan, oder weiter Mannit entsteht neben dem Hydrat, dem Aether oder dem Salz der betreffenden Säure.

Aethylmannitan: $C_{20}H_{20}O_{10} = C_{12}H_{10}(C_4H_5)_2O_{10}$. Es wird erhalten, wenn man Mannit mit Kalihydrat, Aethylbromür und wenig Wasser 30 bis 40 Stunden auf 100° erhitzt, die Masse dann mit Aether auszieht und die ätherische Lösung verdampfen lässt. Es ist ein farbloser dünner Syrup, der sich kaum in Wasser, leicht in Weingeist oder Aether löst und bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung verdampft.

Chlorwasserstoff-Mannitan: $C_{12}H_{10}Cl_2O_6$. Weisse dem Mannit ähnliche mikroskopische Krystalle von bitterm gewürzhaftem Geschmack, sie lösen sich in Alkohol und Aether, schmelzen beim Erhitzen, aber erstarren beim Erkalten nur langsam krystallinisch. Die Verbindung wird erhalten durch längeres Erhitzen von Mannit mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Glasrohr, Neutralisiren mit kohlensaurem Kali, Ausziehen mit Aether und Verdunsten der Lösung, worauf der Syrup einige Monate stehen muss, ehe sich Krystalle bilden.

Ameisensäure-Mannitan. Ist wohl noch nicht rein dargestellt; es bildet sich beim Erhitzen von Mannit mit überschüssiger Oxalsäure auf 110° unter Entweichen von Kohlensäure; es bleibt ein dünnflüssiger Syrup, der beim Erkalten erstarrt[2].

---

[1]) Literatur s. b. Mannitan; und Chim. organ. par Berthelot, Bd. II, S. 197. — [2]) Knop, Pharm. Centralb. 1849, S. 803; Knop, Chem. Method. Leipzig 1859, S. 281; van Bemmelen: Jahresbericht 1858, S. 436.

Digitized by Google

Diacetyl-Mannitan: $C_{20}H_{16}O_{14} = C_{12}H_{10}(C_4H_3O_2)_2O_{10}$. Die Verbindung bildet einen neutralen bitter schmeckenden Syrup, der sich in Wasser, Weingeist und Aether löst und beim vorsichtigen Erhitzen sich fast ohne Zersetzung verflüchtigt. Man stellt diesen Körper dar, indem man 15 bis 20 Stunden lang Mannit und Eisessig auf 200° bis 220° erhitzt; danach wird mit kohlensaurem Natron neutralisirt, mit Aether ausgezogen und der mit Thierkohle entfärbte Auszug im Vacuum verdunstet.

Dibutyryl-Mannitan: $C_{28}H_{24}O_{14} = C_{12}H_{10}(C_8H_7O_2)_2O_{10}$. Ist eine halbflüssige zähe neutrale Masse von bitterm Geschmack; löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether und verflüchtigt sich fast ohne alle Zersetzung. Dieser Körper wird durch Erhitzen von Buttersäure mit Mannit in ähnlicher Weise wie die Acetylverbindung erhalten.

Tetrabutyryl-Mannitan: $C_{44}H_{36}O_{18} = C_{12}H_8(C_8H_7O_2)_4O_{10}$. Ein farbloses bitteres Oel, auf Platinblech ohne Rückstand verdampfend; es löst sich in Weingeist, wird aber durch Wasser wieder gefällt. Es bildet sich beim Erhitzen des Dibutyryl-Mannitan mit überschüssiger Buttersäure und wahrscheinlich auch beim Erhitzen von gleichen Theilen Buttersäure, Mannit und Schwefelsäure.

Dipalmityl-Mannitan, $C_{76}H_{72}O_{14} = C_{12}H_{10}(C_{32}H_{31}O_2)_2O_{10}$, ist ein dem Palmitin ähnlicher weisser fester neutraler Körper, der sich in Aether löst und beim langsamen Verdunsten mikroskopische Krystalle bildet. Vorsichtig erhitzt verflüchtigt er sich grösstentheils, mit Wasser auf 240° erhitzt giebt er Palmitinsäure und Mannit. Zur Darstellung dieses Körpers wird die durch Erhitzen von Palmitinsäure mit Mannit auf 120° erhaltene Masse mit etwas Aether und Kalkhydrat versetzt, auf dem Wasserbade digerirt und die Lösung verdampft.

Tetrastearyl-Mannitan: $C_{156}H_{148}O_{18} = C_{12}H_8(C_{36}H_{35}O_2)_4O_{10}$. Eine weisse dem Stearin ähnliche Substanz, nicht in Wasser, leicht in warmem Aether löslich; aus dieser Lösung scheiden sich beim längeren Stehen mikroskopische Krystalle ab; die geschmolzene und erstarrte Masse sieht wachsartig aus. Das Stearyl-Mannitan wird durch Erhitzen von Stearinsäure mit Mannit bei 250° gebildet und nach der bei der vorigen Verbindung angegebenen Methode gereinigt.

Nach Berthelot bildet sich beim Erhitzen der Tetrastearyl-Verbindung mit überschüssiger Stearinsäure ein Hexastearyl-Mannitan: $C_{228}H_{216}O_{22} = C_{12}H_6(C_{36}H_{35}O_2)_6O_{10}$, ein weisser dem Tristearin ähnlicher neutraler Körper.

Dibenzoyl-Mannitan: $C_{40}H_{20}O_{14} = C_{12}H_{10}(C_{14}H_5O_2)_2O_{10}$. Wird durch zehnstündiges Erhitzen von Benzoësäure mit Mannit als harzartige halbweiche fadenziehende neutrale Masse erhalten, welche sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst.

Hexabenzoyl-Mannitan: $C_{96}H_{36}O_{22} = C_{12}H_6(C_{14}H_5O_2)_6O_{10}$.

Digitized by Google

Ein fester harzartiger Körper; er bildet sich beim Erhitzen von Mannit mit überschüssiger Benzoësäure.

Succinyl-Mannitan: $C_{20}H_{14}O_{14} = C_{12}H_{10}(C_8H_4O_4)O_{10}$. Entsteht durch Erhitzen der Säure mit Mannit auf 170°; ist eine amorphe, neutrale in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Masse (van Bemmelen [1]).

Mannitweinsäure bildet sich beim Erhitzen von Weinsäure mit Mannit auf 100° bis 120°; das Kalksalz $6CaO . C_{60}H_{30}O_{64} + 12HO = 6CaO . C_{12}H_6(C_8H_4O_8)_6O_{16} + 12HO$, ist in Wasser löslich und wird durch Alkohol gefällt. Das Magnesiasalz, 6 MgO enthaltend, ist in wässerigem Weingeist löslich.

Citro-Mannitan. Durch Erhitzen von Citronsäure mit Mannitan entsteht nach der Menge der Säure ein Citro-Mannitan: $C_{12}H_9(C_{12}H_5O_8)O_{10}$, oder ein Dicitro-Mannitan: $C_{12}H_{10}(C_{12}H_5O_8)_2O_{14}$, beides gelbliche neutrale Körper, die in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich sind (van Bemmelen).

Mannid.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}O_8$ [2]). Dieser Körper, Mannit minus 4 HO, ward ein Mal beim längeren Erhitzen von Mannit mit Buttersäure auf 200° bis 250° C. neben Buttersäure-Mannitan erhalten. Es ist ein kaum noch flüssiger süsser Syrup, hintennach bitter schmeckend; es ist löslich in Wasser und auch in absolutem Weingeist, nicht in Aether; zerfliesst an der Luft durch Aufnahme von Wasser sehr rasch und geht dann allmälig in Mannit über. Es bildet mit Schwefelsäure eine Doppelsäure, deren Barytsalz amorph und in Wasser löslich ist. Mit Benzoësäure auf 200° C. erhitzt, giebt Mannid eine in Aether lösliche Verbindung.

Mannitschwefelsäuren.

Beim Lösen von Mannit in concentrirter Schwefelsäure bilden sich Mannitschwefelsäuren, welche sich von der beigemengten freien Schwefelsäure durch Neutralisiren mit kohlensaurem Kalk oder Baryt trennen lassen; hierbei entstehen unter nicht genauer bestimmten Umständen Mannitdischwefelsäure und Mannittrischwefelsäure; beide Säuren sind nur in wässeriger Lösung oder in Verbindung mit Basen dargestellt. Die wässerigen Lösungen der Säuren wie der Salze geben beim Erhitzen Schwefelsäure; ob sich auch Mannit dabei bildet, ist nicht nachgewiesen.

Mannitdischwefelsäure; *Acide mannimonosulfurique* von Berthelot. Hiervon sind nur zwei Bleisalze dargestellt. Das eine scheidet sich aus, wenn die Lösung von Mannit in Schwefelsäure nach dem Neutralisiren

[1]) Jahresbericht 1858, S. 434 — [2]) Berthelot: Annal. de chim. et de phys., [3] Bd. 47, S. 312. Jahresbericht 1856, S. 657. — [3]) Favre: Annal. de chim. et phys. [3] Bd. 11, S. 77; Berthelot, Ibid. Bd. 47, S. 336. — [4]) Knop und Schnedermann: Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 51, S. 132.

Digitized by Google

mit kohlensaurem Kalk mit Weingeist versetzt und mit einer weingeistigen Lösung von Bleizucker gefällt wird; der Niederschlag ist $4 PbO(C_{12}H_{10}[S_2O_4]_2O_{12}) + 8 PbO$. Wird die wässerige Lösung des Kalksalzes mit Bleiessig gefällt, so scheidet sich ein weisses Salz ab: $4 PbO . (C_{12}H_{10}[S_2O_4]_2O_{12}) + 4 PbO$.

Mannittrischwefelsäure; *Acide mannisesquisulfurique.* Diese Säure entsteht durch Auflösen von Mannit in Schwefelsäure wie die vorige und zeigt dieselben Eigenschaften. Das Kali- und das Natronsalz, $3 KO . (C_{12}H_8[S_2O_4]_3O_{12}) + HO$ und $3 NaO(C_{12}H_8[S_2O_4]_3O_{12}) + 3 HO$, bilden gummiartige zerfliessliche Körper. Das Barytsalz, $3 BaO(C_{12}H_8[S_2O_4]_3O_{12}) + 3 HO$, wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol als krystallinisches Pulver gefällt. Das Bleisalz, $3 PbO(C_{12}H_8[S_2O_4]_3O_{12}) + 3 HO$, ist eine amorphe zerfliessliche Masse.

Mannitphosphorsäure bildet sich beim Auflösen von Mannit in syrupdicker Phosphorsäure; das Kalksalz ist in Wasser löslich, durch Weingeist wird es gelatinös gefällt.

Mannitsäure.

Die durch Oxydation des Mannits mittelst Platinmohr gebildete Säure[1]) ist eine amorphe saure Masse, welche sich in jeder Menge in Wasser oder Weingeist, aber wenig in Aether löst. Man erhält dieselbe, wenn man Mannit mit 2 Thln. Platinmohr gemengt und befeuchtet bei 30⁰ bis höchstens 40⁰ einige Wochen der Luft aussetzt; die Masse wird mit Wasser ausgezogen, mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag in Wasser vertheilt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat eingedampft. Die Mannitsäure färbt sich schon bei 80⁰ und selbst beim Erhitzen der wässerigen Lösung; sie reducirt salpetersaures Silber und die alkalische Kupferlösung.

Die Mannitsäure zersetzt die kohlensauren Salze; ihre Salze sind nach der Formel $2 MO . C_{12}H_{10}O_{12}$ zusammengesetzt; sie sind meistens amorph, leicht löslich in Wasser, werden durch Weingeist daraus gefällt und lösen sich dann nach dem Trocknen schwieriger; in kochendem Wasser kleben sie unter theilweiser Zersetzung zu harzartigen Massen zusammen. Sie sind leicht zersetzbar, besonders die mannitsauren Alkalien.

Mannitsaurer Kalk, $2 CaO . C_{12}H_{10}O_{12}$, durch Lösen von kohlensaurem Kalk in Mannitsäure und Fällen mit Weingeist dargestellt, ist ein weisses Pulver, und schmilzt beim Kochen mit Wasser zu einem braunen Harz.

Mannitsaures Bleioxyd, $2 PbO . C_{12}H_{10}O_{12}$, wird durch Fällen von Bleisalz mit Mannitsäure oder Kochen derselben mit Bleioxyd erhalten.

Mannitsaures Kupferoxyd, $2 CuO . C_{12}H_{10}O_{12}$, wird durch Er-

[1]) v. Gorup-Besanez: Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 118, S. 257.

Digitized by Google

wärmen von wässeriger Mannitsäure mit basischem Kupfercarbonat und Verdampfen der Lösung im Vacuum in glänzend grünen leicht zerreiblichen Platten erhalten.

Mannitsaures Silberoxyd, $2AgO.C_{12}H_{10}O_{12}$, durch Zersetzen von mannitsaurem Kalk mit salpetersaurem Silber und Auswaschen des Breies mit kaltem Wasser erhalten, ist ein hellgrünes Pulver.

Dulcit.

Dulcose; Dulcin; Melampyrit; Evonymit.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{14}O_{12}$ oder $C_{24}H_{28}O_{24}$. Dem Mannit isomer. Hünefeld[1]) stellte das Melampyrin 1836 aus *Melampyrum nemorosum* und *M. vulgatum* dar. Eichler fand diese Substanz in *Scrophularia nodosa* und *Rhinantus Crista-Galli*; Laurent hatte aus einer Manna von Madagascar von unbekanntem Ursprung 1848 das Dulcit dargestellt; Gilmer zeigte, dass Melampyrit mit Dulcit und mit Evonymit von Kubel identisch sei.

Der Dulcit bildet farblose glänzende monoklinometrische Säulen; ist bei 16° in etwa 30 Thln. Wasser, wenig selbst in kochendem, leichter in verdünntem Weingeist löslich (nach Eichler in 1362 Thln. Weingeist von 0,835 specif. Gew.), in Aether ist er unlöslich. Die Lösung ist optisch inactiv.

Er wird leicht aus Dulcit-Manna durch Umkrystallisiren rein erhalten. Aus Melampyrum wird das Melampyrin gewonnen durch Auskochen des blühenden Krautes mit Wasser unter Zusatz von etwas Kalk, Eindampfen der Lösung und Uebersättigen mit Salzsäure, wo der Zucker krystallisirt, der durch wiederholtes Lösen zu reinigen ist.

Der Dulcit schmilzt bei 182°, stärker erhitzt sublimirt ein Theil unzersetzt, ein kleiner Theil verwandelt sich unter Verlust von Wasser in Dulcitan; Dulcit zersetzt sich erst gegen 300° vollständiger unter Entwicklung brenzlicher Producte.

Er zeigt im Verhalten grosse Aehnlichkeit mit Mannit. Mit verdünnter Salpetersäure erhitzt, giebt er Schleimsäure, Oxalsäure, Traubensäure und etwas gährungsfähigen Zucker[2]). Ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure bildet Salpetersäure-Dulcit oder Nitrodulcit (S. 73) (Béchamp). Bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure entsteht die Dulcit-Schwefelsäure (S. 73). — Mit Zweifach-Jodphosphor giebt er

[1]) Hünefeld: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 7, S. 233; Bd. 9, S. 47; Eichler: Chem. Centralbl. 1859, S. 522; Jahresbericht 1856, S. 665; Laurent: Compt. rend. Bd. 30, S. 41; Bd. 31, S. 694; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 76, S. 358; Bd. 80, S. 345. Jacquelain: Compt. rend. Bd. 31, S. 625; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 80, S. 345; Gilmer: Ebendas. Bd. 123, S. 372. Chem. Centralbl. 1862, S. 847; Jahresber. 1862, S. 479. Erlenmeyer u. Wanklyn: Ebendas. S. 480. Zeitschrift für Chem. u. Pharm. 1862, S. 641. Kubel: Journ. für prakt. Chem. Bd. 85; S. 372; Jahresbericht 1862, S. 48. — [2]) Carlet: Compt. rend. Bd. 51, S. 137; Bd. 53, S. 343.

Digitized by Google

die gleichen Producte wie Mannit [1]), so giebt er auch mit Jodwasserstoff Hexyljodür [2]). Mit Bierhefe versetzt, vergährt Dulcit nicht, er kann aber in ähnlicher Weise wie der Mannit in Gährung versetzt werden und giebt dann wie dieser Alkohol, Buttersäure, Milchsäure oder einen gährungsfähigen Zucker (s. S. 66). Durch Alkalien wird er schwierig verändert, und reducirt nicht die alkalische Kupferlösung.

Der Dulcit verbindet sich mit Basen. Aus einer heissen weingeistigen Lösung von Kali oder Natron und Dulcit scheiden sich beim Erkalten kleine Nadeln einer Verbindung ab, die an der Luft leicht Kohlensäure anzieht. Beim Kochen mit Barytwasser bildet sich die leicht krystallisirbare Verbindung $2\,BaO\,.\,C_{12}H_{12}O_{10} + 9\,HO$; über Schwefelsäure geht die Hälfte des Wassers fort.

Dulcit löst leicht Kalk. Mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung bildet er einen weissen Niederschlag, $6\,PbO\,.\,C_{12}H_{14}O_{12}$; eine ammoniakalische Kupfersulfatlösung giebt einen hellblauen Niederschlag.

Der Dulcit verliert beim Erhitzen für sich (bei 200°) oder mit Säuren Wasser und bildet das dem Mannitan analoge Dulcitan [3]) $C_{12}H_{12}O_{10}$; dies ist ein schwerflüssiger neutraler Syrup, der sich in Wasser und absolutem Weingeist, aber nicht in Aether löst; es verflüchtigt sich merkbar bei 120° und geht bei Berührung mit Wasser allmälig, beim Erhitzen mit Barythydrat und Wasser rascher wieder in Dulcit über. — Der Dulcit verbindet sich mit Säuren unter Abscheidung von Wasser zu Verbindungen, die ähnlich wie beim Mannit theils Dulcit, theils Dulcitan enthalten.

Nitrodulcit; Salpetersäure-Dulcit [4]): $C_{12}H_8O_6\,.\,6\,NO_5$ oder $C_{12}H_8(NO_4)_6O_{12}$. Die Lösung von Dulcit in Salpetersäure scheidet beim Mischen mit der doppelten Menge Schwefelsäure allmälig erstarrenden Nitrodulcit ab, welcher aus Weingeist umkrystallisirt wird, und dann farblose biegsame Nadeln bildet, die bei ungefähr 70° schmelzen; dieser Körper entwickelt beständig Dämpfe von Salpetersäure und geht dadurch in das Vierfach-Nitrat $C_{12}H_{10}O_8\,.\,4\,NO_5 = C_{12}H_{10}(NO_4)_4O_{12}$ über; letzteres krystallisirt aus Weingeist in durchscheinenden Säulen, die bei 130° weich werden, bei 140° schmelzen und bei 145° sich zersetzen.

Dulcitschwefelsäure bildet sich beim Lösen von Dulcit in Schwefelsäure; das Barytsalz, $3BaO\,.\,C_{12}H_{12}(S_2O_4)_3O_{16}$, ist im Vacuum getrocknet ein amorphes Gummi, das sich im Wasser löst, durch Weingeist aber gefällt wird. Das Kalksalz verhält sich wie das Barytsalz, wird aber durch Weingeist nicht gefällt.

Die Dulcitanverbindungen werden in ähnlicher Weise wie die Mannitanverbindungen gewonnen und verhalten sich ihnen ähnlich.

Dibutyryldulcitan: $C_{12}H_{10}(C_8H_7O_2)_2O_{10}$. Ein neutrales geruchloses dickflüssiges Oel, das sich leicht in Alkohol oder Aether, wenig in Wasser löst.

---

[1]) Berthelot, Chim. organ. Bd. 2, S. 208. — [2]) Zeitschrift für Chem. u. Pharm. 1862, S. 641. — [3]) Berthelot, Chim. organ. Bd. 2, S. 209. — [4]) Béchamp, Compt. rend. Bd. 51, S. 257.

Digitized by Google

Distearyldulcitan: $C_{12}H_{10}(C_{36}H_{35}O_2)_2O_{10}$, ist ein neutraler fester weisser Körper. Aehnlich zeigt sich das

Tetrastearyldulcitan: $C_{12}H_8(C_{36}H_{35}O_2)_4O_{10}$.

Dibenzoyldulcitan, $C_{12}H_{10}(C_{14}H_5O_2)_2O_{10}$, ist ein dem Terpentin ähnlicher Körper. Die Dulcitweinsäure bildet ein Kalksalz (bei 110° getrocknet) $= 2CaO.C_{12}H_{10}(C_8H_4O_8)_2O_{12} + 8HO$.

Quercit.

Eichelzucker. Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}O_{10}$, oder $C_{24}H_{24}O_{20}$. Isomer mit Mannitan. Dieser Körper ward 1849 von Braconnot[1]) in den Früchten von *Quercus racemosa* und *Q. sessiliflora* gefunden, von Dessaignes[2]) und Berthelot[3]) näher untersucht. Der Quercit bildet harte farblose monoklinische Krystalle von süssem Geschmack; sie lösen sich in 8 bis 10 Theilen kaltem Wasser, leicht in heissem wässerigen Weingeist; die Lösung polarisirt rechts $[\alpha] = + 35{,}5^0$.

Zur Darstellung von Quercit wird der wässerige Auszug mit Kalk gefällt, worauf man das Filtrat mit Hefe in Gährung versetzt, um gährungsfähigen Zucker zu zerstören; die nochmals filtrirte Flüssigkeit wird dann zum Syrup eingedampft, in welchem sich allmälig Krystalle von Quercit absetzen, die nach dem Abwaschen mit kaltem Weingeist aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden.

Der Quercit schmilzt erst bei 235°, wobei ein Theil unverändert sublimirt, ein kleiner Theil zugleich verkohlt. Mit Salpetersäure gekocht, giebt Quercit Oxalsäure, aber keine Schleimsäure; mit Salpetersäure und Schwefelsäure giebt er ein harzartiges Salpetersäure-Quercit; mit concentrirter Schwefelsäure die Quercitschwefelsäure. Der Quercit verbindet sich mit Basen; mit Baryt bildet er eine amorphe leicht lösliche Verbindung: $2BaO.C_{24}H_{24}O_{20} + HO$. Beim Erhitzen mit den betreffenden Säuren bildet sich Distearylquercit: $C_{12}H_{10}(C_{36}H_{35}O_2)_2O_{10}$; Dibenzoylquercit und Quercitweinsäure, deren Kalksalz ist: $6CaO.C_{12}H_{10}(C_8H_4O_8)_4O_{16} + 4HO$.

Pinit.

Fichtenzucker. — Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}O_{10}$, isomer mit Quercit und Mannitan. Dieser Körper ward 1855 von Berthelot[4]) aus dem Safte der californischen Fichte (*Pinus Lambertiana*) dargestellt, von ihm und später von Johnson[5]) untersucht. Der Pinit bildet farblose warzenförmige

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 27, S. 392; Pharm. Centralbl. 1850, S. 92. — [2]) Compt. rend. Bd. 33, S. 308 et 462; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 81, S. 103 u. 251. — [3]) Chim. organ., Bd. II, S. 218. — [4]) Annal. de chim. et de phys. Bd. 46, S. 76; Bd. 54, S. 84; Chem. Centralbl. 1855, S. 699; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 67 S. 233; Bd. 73, S. 159; Chim. org. Bd. 2, S. 213. — [5]) Sillim. Americ. Journ. [2] Vol. 22, S. 6; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 70, S. 245.

Digitized by Google

krystallinische Massen, welche man aus dem an den Stämmen der *Pinus Lambertiana* ausfliessenden Safte erhält, indem man die Masse mit Wasser auszieht und das Filtrat nach Behandlung mit Thierkohle verdunstet. Oder man entfärbt die weingeistige Lösung mit Thierkohle und versetzt das Filtrat mit Aether, worauf allmälig der Zucker krystallisirt. Er schmeckt fast so süss wie Candiszucker, hat ein specifisches Gewicht von 1,52, löst sich sehr leicht in Wasser, ziemlich schwierig in Branntwein, in absolutem Weingeist und Aether ist er unlöslich; in Lösung zeigt er das Rotationsvermögen $[\alpha] = + 58,6^0$. Er schmilzt über 150^0 und zersetzt sich erst über 250^0 vollständig unter Entwickelung brenzlicher Producte und des Caramelgeruchs. Salpetersäure bildet Nitroverbindungen und wenig Oxalsäure; er löst sich in kalter Schwefelsäure zu Pinitschwefelsäure; beim Erhitzen mit der Säure wird er verkohlt; durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird er nicht verändert. Er lässt die alkalische Kupferlösung unverändert, reducirt aber salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak.

Pinit verbindet sich mit Basen; mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung giebt er einen Niederschlag: $4\,PbO \,.\, C_{12}H_{12}O_{10}$. Beim Erhitzen mit Säuren bildet Pinit ähnliche Verbindungen wie Mannit; diese Verbindungen werden wie die Mannitverbindungen dargestellt und verhalten sich diesen ähnlich.

Distearylpinit: $C_{12}H_{10}(C_{36}H_{35}O_2)_2O_{10}$, und Tetrastearylpinit: $C_{12}H_8(C_{16}H_{35}O_2)_4O_{10}$ sind beide weisse feste Körper, die sich ähnlich wie Stearin verhalten. Dibenzoylpinit: $C_{12}H_{10}(C_{14}H_5O_2)_2O_{10}$, und Tetrabenzoylpinit: $C_{12}H_8(C_{14}H_5O_2)_4O_{10}$, sind feste harzartige Körper, unlöslich in Wasser, aber löslich in Aether.

Die Pinitweinsäure bildet mit Kalk ein Salz: $6\,CaO \,.\, C_{12}H_6(C_8H_4O_8)_6O_{16} + 12\,HO$.

Isodulcit

haben Hlasiwetz und Pfaundler [1]) wegen der Isomerie mit dem Dulcit einen zuckerähnlichen durch Spaltung des Quercitrins erhaltenen Körper genannt $C_{12}H_{14}O_{12}$, der danach verschieden ist von dem in gleicher Weise erhaltenen Quercitrinzucker Rigaud's (s. S. 62). Der Isodulcit schiesst leicht in grossen regelmässigen harten Krystallen an, die mit denen des Rohrzuckers fast ganz übereinkommen. Der Isodulcit schmeckt süsser als Glucose, löst sich in 2 Thln. Wasser von 18^0, und ist auch leicht löslich in absolutem Alkohol; die Lösung polarisirt rechts. Dieser Körper verliert bei 110^0 2 Aeq. Wasser, er wird durch Alkalien wie durch Säuren gelb gefärbt; mit concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure giebt er eine krystallisirbare explosible Nitroverbindung $C_{12}H_9(NO_4)_3O_{10}$; verdünnte Salpetersäure giebt beim Kochen wenig Oxalsäure, hauptsächlich

[1]) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 127, S. 362.

Digitized by Google

eine der Zuckersäure ähnliche Säure; alkalische Kupferlösung wird reducirt; 106 Thle. Isodulcit bilden ebenso viel Kupferoxydul wie 100 Thle. Glucose.

Phycit

nennt Lamy[1]) eine dem Mannit ähnliche Substanz, nach ihm $C_{24}H_{30}O_{24}$, welche er aus *Protococcus vulgaris* durch Ausziehen mit Alkohol darstellt. Phycit krystallisirt in durchsichtigen farblosen Prismen von süssem Geschmack, er löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol, ist optisch inactiv, schmilzt bei 102⁰ C.; bei höherer Temperatur wird er zersetzt; Salpetersäure giebt damit Oxalsäure, Schwefelsäure verbindet sich damit zu einer Säure, Alkalien zersetzen ihn schwierig, er ist nicht gährungsfähig.

Pectinstoffe[2]).

Mit diesem Namen bezeichnet man eine Reihe in den Pflanzen allgemein vorkommender Stoffe, welche sich namentlich im Mark fleischiger Früchte und in Wurzeln finden; diese Substanzen sind amorph, schwierig rein darzustellen und leicht veränderlich, sie sind daher trotz mehrfacher ausgedehnter Untersuchungen sehr ungenügend bekannt, und die Angabe über ihre Eigenschaften wie über Zusammensetzung sind durchaus widersprechend. Es scheint, dass die Menge und Art der Aschenbestandtheile wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften dieser Körper haben. In den unreifen Früchten, so wie in fleischigen Wurzeln wie Rüben, soll sich neben Cellulose ein in Wasser, Weingeist und Aether unlöslicher Körper finden, die Pectose; diese Substanz wird beim Reifen der Früchte durch Einwirkung eines in denselben enthaltenen Ferments, der Pectase, löslich; ebenso wird sie durch Kochen mit Wasser, wässerigen Säuren oder Alkalien in lösliche Körper verwandelt, die unter gewissen Umständen Gallerte bilden.

Die Pectose ist für sich noch nicht dargestellt, weil sie sich ohne Umsetzung nicht lösen und von Cellulose trennen lässt, löst man die letztere durch Kupferoxyd-Ammoniak, so geht zugleich die Pectose in Pectin über, welches mit Kupferoxyd-Ammoniak verbunden zurückbleibt, ohne seine Form geändert zu haben; unter dem Mikroskop lässt sich so erkennen, dass die Pectose das Innere der Zellenwände auskleidet.

Die Pectose geht beim Reifen der Früchte sowie durch Entwickelung von Säuren oder Alkalien zunächst in Pectin über.

---

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 35, S. 129. — [2]) Braconnot; Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 28, S. 173; Bd. 30, S. 96; Bd. 47, S. 266; Bd. 72, S. 433; Frémy: Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 24, S. 9; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 35, S. 312; Bd. 67, S. 257.; Chodnew, Ebendas. Bd. 51, S. 356. Nach Frémy's neuester Mittheilung (Compt. rend. 1867. Bd 64, S. 244) sind die Pectinstoffe polymere Modificationen der Verbindung $C_8H_5O_7$; das Pectin ist $C_{40}H_{25}O_{35}$; die Pectinsäure $C_{32}H_{20}O_{28}$; die Parapectinsäure $C_{24}H_{15}O_{21}$; die Metapectinsäure $C_8H_5O_7$.

Digitized by Google

Zur Darstellung des letzteren versetzt man den Saft sehr reifer Birnen behufs Abscheidung von Kalk mit Oxalsäure, fällt das Eiweiss mit Gerbsäure und aus dem Filtrate dann das Pectin durch Weingeist. Aus dem Saft von Aepfeln fällt, nachdem Eiweiss durch Erhitzen abgeschieden ist, Weingeist unreines Pectin, welches durch Auflösen in angesäuertem Wasser und Fällen mit Weingeist gereinigt wird. Ebenso erhält man aus dem ausgewaschenen Brei von Rüben oder Aepfeln das Pectin durch Kochen mit Wasser und wenig Salzsäure, und Fällen mit Weingeist; durch Auswaschen mit Aether und Alkohol, wiederholtes Lösen in angesäuertem Wasser und Fällen mit Weingeist wird es gereinigt.

Das Pectin (nach Frémy: $C_{64}H_{48}O_{64}$; nach Chodnew: $C_{28}H_{21}O_{24}$) ist meist amorph, geschmacklos, neutral; es löst sich leicht in Wasser, die Lösung ist schleimig und dickflüssig, aber nur bei Gegenwart von Eiweiss gallertartig; Alkohol fällt das Pectin aus der concentrirten Lösung in Fäden, aus verdünnten Lösungen als Gallerte; die wässerige Lösung wird durch Bleiessig gefällt, nicht durch Bleizucker oder Gallustinctur.

Das Pectin wird bei höherer Temperatur zersetzt; Salpetersäure bildet damit erhitzt Zuckersäure und Schleimsäure. Durch längeres Kochen mit Wasser wird das Pectin zu Parapectin, wobei die Lösung die gummiartige Beschaffenheit verliert; durch Weingeist wird das Parapectin ($C_{64}H_{48}O_{64}$, bei 140° getrocknet $C_{64}H_{46}O_{62}$) als amorpher neutraler Körper gefällt. Es löst sich in Wasser, diese Lösung wird durch essigsaures Blei gefällt ($2\,PbO\,.\,C_{64}H_{46}O_{62}$).

Durch Kochen mit verdünnten Säuren gehen Pectin und Parapectin rasch in Metapectin über, das sich auch in überreifen Früchten finden soll; es hat die gleiche Zusammensetzung wie Parapectin, ist in Wasser mit saurer Reaction löslich, in Alkohol aber unlöslich; aus der wässerigen Lösung fällt Weingeist, nach Zusatz von etwas Salzsäure, Schwefelsäure oder Oxalsäure, gallertartige Verbindungen. Chlorbarium fällt das gelöste Metapectin (Unterschied von Pectin und Parapectin).

Das Pectin geht durch Behandlung von verdünnten wässerigen Alkalien, sowie durch Einwirkung von Pectase zuerst in Pectosinsäure ($C_{64}H_{46}O_{62}$) über, wobei die Lösung sogleich oder nach Zusatz von etwas Säure zu Gallerte gesteht. Die Pectosinsäure ist amorph, sauer; sie löst sich nicht in angesäuertem, ein wenig in reinem leicht in kochendem Wasser, beim Erkalten Gallerte bildend. Die pectosinsauren Salze sind amorph gallertartig, lösen sich in verdünnten erwärmten Säuren (Unterschied von Pectinsäure); durch Einwirkung von überschüssiger Base gehen sie leicht in Pectinsäure über.

Pectin und Pectose gehen bei fortgesetzter Einwirkung von Pectase oder von wässerigen Alkalien in Pectinsäure über (nach Frémy: $C_{32}H_{22}O_{30}$; nach Chodnew: $C_{28}H_{20}O_{26}$); ob diese Säure in den Pflanzen schon fertig gebildet ist oder erst beim Extrahiren derselben entsteht, ist zweifelhaft.

Zur Darstellung der Pectinsäure wird Rübenbrei ausgewaschen, und

Digitized by Google

der Rückstand selbst oder das daraus mit salzsäurehaltendem Wasser dargestellte Pectin mit verdünnten reinem oder kohlensaurem Natron gekocht, die Lösung mit Säure gefällt, und der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet; durch Auflösen in Ammoniak, Fällen mit Salzsäure, Auswaschen mit Wasser, zuletzt mit Weingeist wird die Pectinsäure gereinigt. Sie ist feucht eine farblose durchsichtige Gallerte, getrocknet ist sie eine hornartige Masse; sie ist sauer, fast unlöslich in kaltem Wasser, kaum beim Sieden etwas löslich, unlöslich in Weingeist oder Aether. Sie quillt beim Sieden mit Wasser etwas auf, beim Kochen damit geht sie in Parapectinsäure über und löst sich auf. Bei Gegenwart kleiner Mengen einiger Salze, so von citronsaurem, äpfelsaurem oder oxalsaurem Ammoniak, löst Pectinsäure sich in Wasser; die Lösung ist sauer und giebt auf Zusatz von Weingeist eine in kochendem Wasser sich lösende beim Erkalten sich abscheidende Gallerte. Die pectinsauren Alkalien sind in Wasser löslich, die übrigen Salze sind unlösliche gallertartige durchsichtige Massen; Chodnew hat die Salze von Kali, Kalk, Baryt, Kupferoxyd und Silber ($2MO . C_{28}H_{20}O_{26}$) untersucht, Frémy das Blei- und Silbersalz ($2MO . C_{32}H_{20}O_{28}$).

Die Pectinsäure giebt beim Erhitzen mit Salpetersäure Oxalsäure und Schleimsäure; beim Kochen mit verdünnten Säuren oder wässerigen Alkalien geht sie in Metapectinsäure über.

Die durch längeres Kochen der Pectinsäure mit Wasser erhaltene Parapectinsäure bildet sich auch beim Erhitzen der pectinsauren Salze auf 150°. Die wässerige Lösung wird durch Weingeist gefällt. Die Säure ist amorph, ohne Rotationsvermögen, und reagirt sauer, sie reducirt die alkalische Kupferlösung, ist aber nicht gährungsfähig; die parapectinsauren Alkalien sind leicht löslich.

Bei längerem Erhitzen der Pectinsäure mit Wasser bildet sich Metapectinsäure, das Endproduct der Zersetzung, in welcher die verschiedenen Pectinstoffe mittelbar oder unmittelbar übergehen. Die Metapectinsäure (*Acide cellulique*) tritt als Umwandlungsproduct der Pectinstoffe in den verschiedenen Pflanzentheilen auf. Sie entsteht aus den verschiedenen Pectinstoffen bei Einwirkung von Säuren oder Basen. Die Metapectinsäure ist amorph und zerfliesslich, leicht löslich in Wasser, sie reducirt die alkalische Kupferlösung, sowie Silber- und Goldlösung. Die Metapectinsäure ist stark sauer, zersetzt die kohlensauren Salze und neutralisirt auch die starken Basen; ihre Salze sind alle löslich mit Ausnahme des basischen Bleisalzes ($2PbO . C_8H_5O_7$).

Digitized by Google

Glucoside.

Sacharide. Wie früher erwähnt, können sich Rohrzucker, Glucose, Stärkmehl und ähnliche Körper mit Säuren unter Abscheidung von Wasser verbinden; diese Verbindungen werden unter bestimmten Bedingungen in der Art zersetzt, dass daraus Zucker frei wird. Es finden sich nun besonders im Pflanzenreich eine Reihe ähnlich sich verhaltender Stoffe, das sind die Glucoside; der zuerst als eine Zuckerverbindung erkannte Körper ist das Amygdalin[1]), bald darauf wurde Salicin und Phloridzin (s. S. 84 und S. 92) als analoge Körper erkannt; jetzt ist die Zahl der natürlichen Glucoside sehr gross und vergrössert sich von Jahr zu Jahr. Viele der jetzt als Glucoside erkannten Körper wurden früher zum Theil zu den sogenannten indifferenten Stoffen oder den Bitterstoffen gezählt, manche zu den Alkaloiden, wie Solanin, selbst Salicin und andere. Voraussichtlich wird die Zahl der Glucoside sich noch bedeutend vermehren und es wird dann eher möglich sein als jetzt sie zu gruppiren.

Die Glucoside sind bisher nur im Pflanzenreich (das Chitin ist das einzige bis jetzt bekannte animalische Glucosid) gefunden und noch keines der natürlich vorkommenden ist künstlich dargestellt. Sie bestehen meistens aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, wenige enthalten auch Stickstoff; die Myronsäure daneben noch Schwefel. Sie sind zum Theil löslich in Wasser und in Weingeist, nicht ohne Zersetzung flüchtig. Die Glucoside sind meistens neutral, können aber dennoch sich mit Metalloxyden verbinden; einige Glucoside haben aber saure Eigenschaften, so die Gallusgerbsäure, Myronsäure u. s. w. Beim Erhitzen mit Wasser werden sie erst bei sehr hoher Temperatur zersetzt, leichter beim Erhitzen mit verdünnter Säure oder zuweilen auch durch wässerige Alkalien; sie zerlegen sich hierbei meistens unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Zucker (oder Zersetzungsproducte desselben) und in einen zweiten Körper, der zuweilen krystallisirbar, zuweilen amorph oder harzartig ist. In gleicher Weise wie durch Säuren werden die Glucoside häufig durch Fermente zerlegt, durch Emulsin, Hefe, Speichel u. s. w., wobei dann die durch Gährung des Zuckers entstehenden Zersetzungsproducte auftreten. Der bei der Zerlegung resultirende Zucker ist zuweilen eigenthümlich, zuweilen Glucose, mancher Zucker ist nicht gährungsfähig; ob der abgeschiedene Zucker in den Glucosiden selbst schon als solcher enthalten war, oder sich erst durch Einwirkung von Säuren oder Fermenten aus der ursprünglichen Zuckerart bildete, ist bis jetzt nicht entschieden. Das neben dem Zucker auftretende Spaltungsproduct ist häufig neutral, zuweilen eine Säure.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 22, S. 1 (1837).

Digitized by Google

Amygdalin.

Ein Glucosid aus den bitteren Mandeln, von Robiquet und Boutron entdeckt, genauer untersucht von Liebig und Wöhler[1]), welche den Zusammenhang zwischen diesem Körper und seinen Zersetzungsproducten nachwiesen und es als eine Zuckerverbindung erkannten; das erste Beispiel einer solchen Verbindung. — Zusammensetzung: $C_{40}H_{27}NO_{22}$, vielleicht $C_{14}H_6O_2 . HCy . 2\,C_{12}H_{10}O_{10}$; krystallisirt $C_{40}H_{27}NO_{22} + 6\,HO$. Das Amygdalin findet sich ausser in den bitteren Mandeln in den Kernen von Aprikosen, Pfirsichen, von *Prunus Laurocerasus*, von *Prunus domestica*, den Kernen, Blüthen, Blättern und der Rinde von *Prunus padus* u. a. m.; manche Pflanzentheile sollen amorphes Amygdalin enthalten; ob man annehmen darf, dass alle Pflanzentheile, welche bei der Destillation mit Wasser blausäurehaltendes Bittermandelöl geben, ursprünglich Amygdalin enthalten, bleibt noch nachzuweisen[2]).

Das krystallisirte Amygdalin bildet glänzendweisse geruchlose Krystallschuppen von schwach bitterem Geschmack; es löst sich bei 10° in 12 Thln., beim Sieden in sehr geringer Menge Wasser; es ist bei 10° in 148 Thln. Alkohol von 0,939, und in 904 Thln. Alkohol von 0,819 specif. Gewicht löslich; beim Sieden löst es sich in 11 bis 12 Thln. solchen Alkohols[3]), in Aether ist es unlöslich. Die Krystalle verwittern schon über Schwefelsäure; bei 110° getrocknet sind sie wasserfrei.

Man erhält das Amygdalin am besten aus bitteren Mandeln, welche zuerst durch kaltes Auspressen von fettem Oel befreit sind. Die Kleie wird zweimal mit 95procentigem Weingeist ausgekocht, von der ausgepressten Masse nach Absonderung des ausgeschiedenen Oels etwa drei Viertel des Weingeist abdestillirt und dann der Rückstand mit seinem halben Volum Aether gemengt, worauf sich beim Stehen alles Amygdalin abscheidet. Das so erhaltene unreine Amygdalin wird durch Abpressen zwischen Papier und Ausziehen mit Aether von allem anhängenden fetten Oel befreit und dann aus Weingeist umkrystallisirt. 100 Theile bittere Mandeln geben 2,5 bis 3 Thle. Amygdalin.

Aus Kirschlorbeerblättern wird durch Ausziehen des weingeistigen Extracts mit Aether, Behandeln des in Wasser gelösten Rückstandes mit Bleisalz und Auskochen des Niederschlags mit Weingeist eine amorphe harzähnliche, in Wasser und Alkohol lösliche Masse erhalten, welche nicht krystallisirt, aber bei der Zersetzung dieselben Producte wie Amygdalin giebt, daher amorphes Amygdalin wäre[4]).

Das trockne Amygdalin schmilzt bei höherer Temperatur und zersetzt sich über 160°; bei der trocknen Destillation zeigt sich der Geruch nach Caramel. Durch Erhitzen mit Salpetersäure oder mit Braunstein

---

[1]) Robiquet u. Boutron-Charlard, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 44, S. 452. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 25, S. 175. Liebig u. Wöhler, Ebend. Bd. 22, S. 1. — [2]) Wicke, Ebend. Bd. 79, S. 79; Bd. 81, S. 241. — [3]) Wittstein, Chem. Centralbl. 1865, S. 142. — [4]) Winckler, Buchner's Repert. Bd. 65. S. 1.

Digitized by Google

und Schwefelsäure bildet sich Benzoësäure, Bittermandelöl und Kohlensäure oder Ameisensäure. Chlor verwandelt feuchtes Amygdalin in eine weisse zerreibliche Masse; rauchende Salzsäure bildet damit Salmiak, Mandelsäure (S. 82) und Huminsubstanzen; concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe. Beim Kochen mit verdünnter Säure bildet sich neben Zucker Bittermandelöl, Blausäure und Ameisensäure. Beim Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser bildet sich Ammoniak und Amygdalinsäure (S. 81). Uebermangansaures Kali bildet benzoësaures und cyansaures Salz, welches letztere sich dann leicht weiter zerlegt.

Wird Amygdalin in hinreichend Wasser gelöst, mit gelöstem frischem Emulsin, wie es in süssen oder bitteren Mandeln sich findet, zusammengebracht, so zerfällt es in Benzoylaldehyd, Blausäure und Zucker:

$$C_{40}H_{27}NO_{22} + 4\,HO = C_{14}H_6O_2 + C_2NH + 2\,C_{12}H_{12}O_{12}.$$

1 Thl. Emulsin in 10 Thle. Wasser gelöst zerlegt 10 Thle. Amygdalin, welche in 100 Thle. Wasser gelöst sind; die Zerlegung geht nur bei Gegenwart von hinreichend Wasser, um die Zersetzungsproducte zu lösen, und am schnellsten bei 20° bis 30° vor sich; durch Erhitzen zum Sieden verliert das Emulsin seine fermentirende Wirkung und erhält sie auch nach dem Erkalten nicht wieder. Durch Zusatz von starken Basen, Natron, Kalk u. s. w., oder starken Säuren, wird die Wirkung des Emulsins verlangsamt. Durch gewöhnliches Pflanzeneiweiss, Diastase, Bierhefe, Kälberlab, Speichel u. dergl. Substanzen wird Amygdalin kaum oder nur sehr langsam zersetzt; Bierhefe unter Zusatz von Natronbicarbonat bewirkt nach Rancke vollständige Zersetzung.

Das gegenseitige Verhalten des Amygdalins und Emulsins ergiebt, dass zur vollständigen Umsetzung des ersteren behufs der Gewinnung von Bittermandelöl der gestossene Mandelkuchen mit der hinreichenden Menge warmen Wassers einige Zeit digerirt werden muss, ehe zum Sieden erhitzt werden darf. Pettenkofer[1]) trägt 12 Thle. Mandelkuchen in 100 bis 120 Thle. siedendes Wasser, lässt 15 bis 30 Minuten sieden und setzt zu dem erkalteten Brei 1 Thl. zerstossenen Mandelkuchen, mit 6 bis 7 Thln. kaltem Wasser zuerst angerührt, nach 12stündiger Maceration wird destillirt.

Amygdalinsäure.

Zersetzungsproduct des Amygdalins, von Liebig und Wöhler[2]) entdeckt. Zusammensetzung: $C_{40}H_{26}O_{24}$; es entsteht bei Einwirkung von wässerigen Alkalien auf Amygdalin, $C_{40}H_{27}NO_{22} + 2\,HO = C_{40}H_{26}O_{24} + NH_3$.

Die Amygdalinsäure ist eine amorphe gummiartige Masse, von saurem Geschmack, sie zerfliesst an feuchter Luft, in dem concentrirten Syrup zeigen sich bei längerem Stehen nur wenige Zeichen von Krystalli-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 122, S. 77. Pettenkofer erhielt aus 100 Thln. Mandelpresskuchen so 1¾ Thle. Bittermandelöl. — [2]) Liebig und Wöhler, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 22, S. 11.

Digitized by Google

sation; die Lösung hat das Rotationsvermögen $[\alpha] = -40^0 19'$. — Die Säure löst sich wenig in wässerigem Weingeist, nicht in absolutem Alkohol oder Aether.

Um Amygdalinsäure darzustellen, wird Amygdalin mit Barytwasser gekocht, so lange sich noch Ammoniak entwickelt. Die Flüssigkeit wird mit Kohlensäure gesättigt, das Filtrat vorsichtig mit Schwefelsäure zersetzt und die Lösung verdampft. Die Amygdalinsäure zerfällt beim Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure in Kohlensäure, Ameisensäure und Benzoylwasserstoff, sie reducirt das Silberoxyd. Die Amygdalinsäure verbindet sich mit Basen ohne Abscheidung von Krystallwasser, die Salze sind unkrystallisirbar, die neutralen Salze sind in Wasser löslich; die Lösungen polarisiren links.

Amygdalinsaurer Baryt, $BaO . C_{40} H_{26} O_{24}$ (?), ist ein amorphes Salz, welches bei 190° undurchsichtig porcellanartig wird. Auch die Salze von Kalk und Zinkoxyd sind amorph und in Wasser löslich. Ein basisches Bleisalz wird aus amygdalinsaurem Baryt auf Zusatz von Bleizuckerlösung und Ammoniak als weisser Niederschlag gefällt, der sich beim Auswaschen allmälig löst.

Amygdalinsaures Aethyloxyd [1]) bildet sich bei Einwirkung von Salzsäuregas auf einem Brei von Amygdalin mit Alkohol; Aether löst aus der braunen Flüssigkeit den Amygdalinsäureäther als einen braunen Syrup, der sich in heissem Wasser unter Zersetzung löst.

Mandelsäure.

Diese mit der Anissäure, der Kresotinsäure, dem salicylsauren Methyloxyd und der Oxyphenylessigsäure (Phenoxacetsäure) isomere Säure, von der Zusammensetzung: $HO . C_{16} H_7 O_5$, ist schon Bd. II, S. 350 beschrieben worden.

Seitdem sind von Naquet und Louguinine neue Beobachtungen [1]) über die Mandelsäure gemacht, welche sie Formobenzoylsäure nennen, die hier Platz finden mögen.

Die günstigste Darstellungsmethode ist nach ihnen folgende: In einem Kolben, welcher 8 bis 10 Liter fasst, bringt man 100 Grm. Bittermandelöl, 5 Liter Wasser, eine dreimal so grosse, als theoretisch nöthig ist, auf $^1/_{10}$ verdünnte Menge Blausäure und einen kleinen Ueberschuss gewöhnlicher Salzsäure. Der Kolben wird mit dem unteren Ende eines Kühlapparates verbunden und darauf im Sandbade dreissig Stunden lang bis zum gelinden Kochen erhitzt. Der Kolbeninhalt wird hierauf in einer Porcellanschale zuletzt im Wasserbade zur Trockne verdampft, bis alle freie Salzsäure verjagt ist, und der Rückstand mit Aether ausgezogen, welcher die gebildete Mandelsäure nebst kleinen Mengen von Benzoësäure und unverändertem Bittermandelöl aufnimmt. Um sie hiervon zu reinigen, wird die bei freiwilliger Verdunstung des Aethers hinterbleibende

[1]) Annalen der Chemie, Bd. 139, S. 299 ff.

Digitized by Google

gebräunte Masse mit kaltem Wasser behandelt. Die filtrirte wässerige Lösung hinterlässt beim Verdampfen im Wasserbade reine Mandelsäure, dem Gewichte nach 50 bis 55 Procent von dem angewandten Bittermandelöl.

Mandelsaures Methyloxyd: $C_2 H_3 O . C_{16} H_7 O_5$, wie die nächst folgende Verbindung dargestellt, hinterbleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung als Oel, welches erst nach mehrtägigem Verweilen im Vacuum krystallisirt. Es krystallisirt desto leichter, je reiner es ist, löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 113° C.

Mandelsaures Aethyloxyd: $C_4 H_5 O . C_{16} H_7 O_5$, entsteht bei Erhitzen von im Vacuum getrocknetem mandelsauren Silberoxyd mit Jodäthyl in hermetisch verschlossenen Röhren auf 100° C. Die Reaction beginnt schon in der Kälte und ist nach 12stündigem Erhitzen beendet. Das Product wird mit Aether behandelt und das gebildete Jodsilber wiederholt damit ausgezogen. Das mandelsaure Aethyloxyd hinterbleibt beim Verdunsten der filtrirten Aetherlösung als krystallisirte, durch etwas Jod gelblich gefärbte Substanz. Durch wiederholtes Auspressen und Umkrystallisiren aus Aether davon befreit, sind die Krystalle weiss. Die Verbindung schmilzt bei 75° C., ist in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich.

Aceto-mandelsaures Aethyloxyd: $C_4 H_5 O . C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ C_4 H_3 O_2 \end{matrix} \right\} O_5$.

Uebergiesst man in einem Kolben 25 Grm. ganz trockene Mandelsäure mit überschüssigem Essigsäurechlorid, so erfolgt lebhafte Reaction unter Bildung von Salzsäure, ohne dass jedoch die Masse sich erheblich erhitzt. Wenn die Gasentwickelung nachgelassen hat, wird der Hals des Kolbens zugeschmolzen und dieser im Wasserbade 24 Stunden lang erhitzt unter zeitweisem Oeffnen zur Prüfung, ob sich noch Salzsäure entwickelt. Nach Beendigung der Reaction wird der Kolbeninhalt in einer Schale mit Alkohol übergossen, um das überschüssige Essigsäurechlorid zu zersetzen, wobei die gebildete Aceto-Mandelsäure zugleich ätherificirt wird. Nach dem Eindampfen der Flüssigkeit im Wasserbade bis zum Verschwinden des Geruchs nach Salzsäure und Essigäther, hinterbleibt eine bräunliche nach Honig riechende syrupartige Masse, welche nach mehrtägigem Stehen im Vacuum krystallisirt. Die noch von bräunlichem Oel durchtränkte feste Masse wird zwischen Fliesspapier ausgepresst und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether und Auspressen vollends gereinigt.

Das so bereitete aceto-mandelsaure Aethyloxyd krystallisirt in weissen feinen, concentrisch gruppirten Nadeln, riecht eigenthümlich etwas an Honig erinnernd, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 74° C. Die geschmolzene Verbindung braucht längere Zeit selbst bei niederer Temperatur, um wieder in den festen Zustand überzugehen.

Digitized by Google

Salicin.

Ein in der Weiden- und Pappelrinde enthaltenes Glucosid. Von Leroux[1]) (1830) entdeckt, von Piria genauer untersucht und zuerst als Glucosid erkannt. Zusammensetzung: $C_{26}H_{18}O_{14}$.

Das Salicin findet sich in der Rinde der Weiden und verschiedener Pappelarten, in der *Crepis foetida* und in krautartigen Spiraeen; Wöhler fand es auch im wässerigen Auszug von canadischem Castoreum; es bildet sich bei der Zerlegung von Populin (Benzosalicin); bei der Behandlung von Helicin mit Natriumamalgam bildet es sich durch Aufnahme von Wasserstoff.

Das Salicin bildet kleine farblose tafelförmige oder säulenförmige, dem rhombischen System angehörende Krystalle von 1,43 specif. Gewicht; es schmeckt bitter, ist geruchlos und luftbeständig; es löst sich in 29 bis 30 Thln. Wasser von 11°, leicht in siedendem Wasser; in Weingeist ist es nicht leichter löslich als in Wasser, in Aether unlöslich. Sein moleculares Drehungsvermögen $[\alpha]_g = - 71{,}7^0$ bis $73{,}4^0$. Es schmilzt bei etwas über 100° C. ohne Gewichtsverlust, nach Schmidt bei 198°; beim Erkalten erstarrt es krystallinisch.

Zur Darstellung von Salicin wird die wässerige Abkochung von Weidenrinde, nachdem sie auf das Dreifache des Gewichts der angewendeten Rinde eingedampft ist, mit feingeschlämmtem Bleioxyd ($^1/_3$ der Rinde) umgerührt und 24 Stunden damit macerirt, um Gummi, Gerbstoff und Extractivstoff, welche das Krystallisiren verhindern, abzuscheiden; aus dem Filtrat krystallisirt nach Abscheidung des Bleies durch Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff und nach dem Eindampfen bis zum Syrup das Salicin (Duflos).

Oder man fällt die wässerige Abkochung der Rinde mit Bleiessig, kocht das Filtrat mit Kreide, um das überschüssige Bleisalz zu zersetzen, worauf die entfärbte Flüssigkeit nach dem Filtriren zur Syrupsconsistenz abgedampft und der Rückstand mit 85procentigem Weingeist ausgezogen wird (Peschier).

Wird die Weidenrinde einige Mal mit Wasser unter Zusatz von etwas Kalkmilch ausgekocht, und die durch Decantiren klar gewordene Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Thierkohle zur Trockne verdampft, so zieht Alkohol aus diesem Rückstand das Salicin aus (Erdmann).

---

[1]) Leroux, Annal. de chim. et de phys. (2) Bd. 43, S. 440. Braconnot, Ebendas. Bd. 44, S. 296; Poggend. Annal Bd. 20, S. 47 u. 621. Piria, Compt. rend. Bd. 6, S. 388 u. 620; Bd. 7, S. 935; Bd. 17, S. 168; Annal. de chim. et de phys. (2) Bd. 69, S. 281; (3) Bd. 14, S. 257 u. 272; Bd. 44, S. 366; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 29, S. 300; Bd. 30, S. 151; Bd. 56, S. 49; Bd. 96, S. 375. Schmidt, Ebendas. Bd. 119, S. 92; Jahresber. 1860, S. 720; 1865, S. 608. Wicke, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 83, S. 175. Wöhler, Ebendas. Bd. 67, S. 360.

Digitized by Google

Das Salicin wird beim Erhitzen über 250° zersetzt; es bildet sich Phenylalkohol und salicylige Säuren oder ölartige Producte, welche mit Kalilauge salicylige Säure geben. Durch Elektrolyse zerfällt das Salicin in Zucker und Saligenin, welches letztere bei weiterer Einwirkung durch Zerlegung von Wasser salicylige Säure, später Salicylsäure bildet [1]). An der Luft verändert Salicin sich nicht; unter Einfluss von freiem Alkali verwandelt Ozon es langsam in Kohlensäure. Beim Erhitzen von Salicin mit Wasser und Bleihyperoxyd, oder mit Braunstein und Schwefelsäure bildet sich hauptsächlich Ameisensäure und Kohlensäure; mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure bildet sich reichlich salicylige Säure (s. Bd. II, S. 326) oder bei überschüssiger Schwefelsäure auch Saliretin (s. Bd. II, S. 348). Chlorgas verwandelt das trockne Salicin in eine rothe harzartige Masse; bei Einwirkung auf in Wasser vertheiltes Salicin bilden sich Substitutionsproducte: Monochlorsalicin, Bichlorsalicin und Trichlorsalicin. Beim Erhitzen von Salicin mit Chlorkalk und Wasser bildet sich Chlorpikrin; beim Erhitzen mit chlorsaurem Kali und Salzsäure entsteht Chloranil.

Bei Einwirkung von Chlorjod auf wässeriges Salicin bilden sich weisse Jod enthaltende Krystallnadeln [2]).

Eine wässerige Lösung von Salicin in Wasser giebt auf Zusatz von Brom Monobromsalicin, $C_{26}H_{17}BrO_{14} + 4\,HO$ (s. S. 87). Wird eine Lösung von 1 Thl. Salicin mit 4 Thln. Wasser bei 60° C. mit überschüssigem Brom behandelt, so bildet sich ein nach der Behandlung mit Aether meistens stärkemehlartiges Pulver, welches 25 Proc. Brom enthält [3]).

Kalte concentrirte Schwefelsäure löst Salicin mit schön rother Farbe, aus welcher Lösung auf Zusatz von wenig Wasser unter Entfärbung sich ein dunkelrothes Pulver, Rutilin nach Braconnot, abscheidet. Wird die Lösung in Säure auf etwa 30° erwärmt, so wird sie auf Zusatz von Wasser nicht entfärbt, sie enthält dann nach Mulder Olivin, Rutilin und Rufinschwefelsäure, welche drei Körper noch einer genaueren Untersuchung bedürfen. Das Olivin ist ein olivengrünes Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und in Kalilauge, vielleicht unreines Saligenin und Saliretin. Das sogenannte Rutilin ist bald ein braunes Pulver, bald eine violette Gallerte und hat nach verschiedenen Darstellungen verschiedene Zusammensetzung; es ist daher unnöthig, auf eine nähere Beschreibung einzugehen. Die Rufinschwefelsäure bildet auf Zusatz von kohlensaurem Kalk rufinschwefelsauren Kalk (nach Mulder CaO und SO_3 neben einem Körper $C_{14}H_7O_5$ [4]) enthaltend), ein kastanienbraunes Pulver, das sich leicht in Wasser, aber nicht in Weingeist löst [5]).

Salpetersäure giebt je nach Stärke der Säure, nach Dauer der Ein-

---

[1]) Chem. Centralbl. 1861, S. 613. — [2]) Stenhouse, Jahresber. 1864, S. 589. — [3]) Neues Jahrb. der Pharm. Bd. 23, S. 28; Jahresbericht 1865, S. 608. — [4]) Mulder, Journ. für prakt. Chemie Bd. 18, S. 356. — [5]) Layeran u. Millon, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 12, S. 145.

Digitized by Google

wirkung und Temperatur verschiedene Producte. Mässig concentrirte Säure giebt in offenen Gefässen auf Salicin einwirkend Helicin oder bei schwacher Säure Helicoïdin; in verschlossenen Gefässen oder bei längerer Einwirkung entsteht durch Einwirkung der Untersalpetersäure Nitrosalicylsäure (Anilotinsäure). Beim Erhitzen entsteht Pikrinsäure und Oxalsäure.

Mit verdünnter Mineralsäure gekocht zerfällt das Salicin in Glucose und Saligenin, welches letztere bei weiterer Einwirkung der Säure unter Abscheidung von Wasser in Saliretin übergeht:

$$\underbrace{C_{26}H_{18}O_{14}}_{\text{Salicin}} + 2\,HO = \underbrace{C_{14}H_{8}O_{4}}_{\text{Saligenin}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker}}$$

$$\underbrace{C_{14}H_{8}O_{4}}_{\text{Saligenin}} = \underbrace{C_{14}H_{6}O_{2}}_{\text{Saliretin}} + 2\,HO.$$

Emulsin oder Speichel spalten das wässerige Salicin bei 40° unter Bildung von Saligenin und Zucker; Bierhefe wirkt bei Gegenwart von Natronbicarbonat in ähnlicher Weise; nach einiger Zeit findet sich neben Saligenin dann aber auch salicylige Säure. Nach dem Einnehmen von Salicin fand sich im Harn Salicylsäure und salicylige Säure, bei grossen Dosen auch Saligenin und unverändertes Salicin, vielleicht auch Carbolsäure [1]). Diastase wirkt nicht auf Salicin.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich Oxalsäure, Salicylsäure und Kohlensäure, zuweilen salicylige Säure; beim stärkeren Erhitzen entsteht Phenylalkohol. Beim Kochen mit starker Natronlauge bildet sich Saliretin neben Salicylsäure und etwas salicyliger Säure. Bei der trocknen Destillation mit Kalk wird Phenylalkohol (Salicon von Stenhouse) und salicylige Säure erhalten.

Nach Phipson [2]) soll Benzoësäure mit Salicin sich leicht zu Populin verbinden; nach Schmidt [3]) entsteht beim Erhitzen von Salicin und Benzoësäure mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren ein gelber harzartiger Körper und eine Flüssigkeit, welche Eisenchlorid blau färbt.

Eisenoxydsalze färben wässeriges Salicin braun; beim Kochen entfärbt sich die Flüssigkeit unter Absatz eines gelben Niederschlages; die Lösung enthält dann Eisenvitriol neben einem in Weingeist löslichen krystallisirbaren Körper.

Salicin hat keine basische Eigenschaften, verbindet sich aber doch mit einigen Säuren, ebenso auch mit Basen.

Wird Salicin 118 Stunden mit Essigsäure auf 180° erhitzt, so nimmt es 14 Proc., d. i. etwa 0,8 Aeq. Essigsäure auf. Mit Weinsäure und Citronensäure soll es krystallisirbare Verbindungen bilden [4]).

Salicin fällt nicht die Metallsalze; es löst sich in wässerigen Alka-

---

[1]) Rancke, Journ. für prakt. Chemie Bd. 56, S. 1. — [2]) Chem. News Bd. 6, S. 278; Jahresbericht 1862, S. 483. — [3]) Chem. Centralbl. 1865, S. 336; Jahresbericht 1865, S. 608. — [4]) Berthelot, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 68, S. 364; Jahresbericht 1863, S. 464.

Digitized by Google

lien etwas leichter als in Wasser; giebt mit Kupfervitriol und überschüssigem Kali eine blaue Flüssigkeit, welche sich in der Hitze allmälig zersetzt.

Wird Salicin in wässeriger Lösung mit wenig Ammoniak und dann mit soviel Bleiessig versetzt, dass noch reichlich Salicin in Lösung bleibt, so wird $4\,PbO\,.\,C_{26}H_{14}O_{10}$ als ein weisses nach dem Trocknen leichtes stärkmehlartiges Pulver erhalten.

Das Salicin ist wiederholt als Mittel gegen Fieber statt des Chinins angewendet; die Weidenrinde ist seit älteren Zeiten öfter als Febrifugum benutzt, und verdankt offenbar ihre Wirkung dem Salicin; ebenso unzweifelhaft lässt sich das Salicin aber nicht als eigentliches Ersatzmittel für Chinin betrachten.

Monobromsalicin.

Zusammensetzung: $C_{26}H_{17}BrO_{14} + 4\,HO$. Eine Lösung von Salicin [1]) in 20 Thln. Wasser erstarrt bei Zusatz von hinreichend Brom zu einem Brei von Bromsalicin; nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser und Aether bildet es aus heissem Wasser krystallisirt lange vierseitige bitter schmeckende Nadeln, die sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether lösen. Das Bromsalicin verliert sein Krystallwasser bei 110°, bei 160° schmilzt es und bei 200° zersetzt es sich. Verdünnte Säuren zerlegen es unter Bildung von Bromsaliretin; Emulsin spaltet es unter Bildung von gebromtem Saligenin.

Monochlorsalicin.

Zusammensetzung: $C_{26}H_{17}ClO_{14} + 4\,HO$. Wird 1 Thl. Salicin in 4 Thle. Wasser vertheilt mit Chlor behandelt, bis sich alles gelöst hat, so entsteht nach einiger Zeit ein perlmutterglänzender Niederschlag von Monochlorsalicin; nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser, Abpressen zwischen Papier, wird die trockne Substanz mit Aether geschüttelt, um anhängendes Harz zu lösen, und dann aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt.

Das Monochlorsalicin bildet lange seideglänzende Nadeln; es ist geruchlos und schmeckt bitter wie Salicin, löst sich in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether; bei 100°C. geht das Krystallwasser fort, beim Erhitzen wird es zersetzt; es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe; mit verdünnten Säuren giebt es Chlorsaliretin und Glucose; durch Einwirkung von Emulsin giebt es Chlorsaligenin und Zucker (Piria).

---

[1]) O. Schmidt, Chem. Centralbl. 1865, S. 336; Neues Jahrbuch der Pharm. Bd. 23, S. 28; Jahresbericht 1865, S. 608.

Digitized by Google

Dichlorsalicin.

Zusammensetzung: $C_{26}H_{16}Cl_2O_{14} + 2HO$. Entsteht, wie das Monochlorsalicin bei etwas längerer Einwirkung von Chlor. Es bildet glänzende geruchlose bitter schmeckende Krystalle, löst sich schwer auch in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, ist unlöslich in Aether; es löst sich in verdünnten wässerigen Alkalien ohne Zersetzung. Es wird beim Erhitzen zersetzt, löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung; bei längerer Berührung mit Emulsin bildet sich Zucker und Bichlorsaligenin. Bei längerer Einwirkung von Chlor oder von kochenden verdünnten Säuren geht das Dichlorsalicin in ein rothes Harz über, vielleicht Dichlorsaliretin (Piria).

Trichlorsalicin.

Zusammensetzung: $C_{26}H_{15}Cl_3O_{14} + 2HO$. Leitet man Chlorgas durch warmes Wasser (80°), in welchem Salicin suspendirt ist, so scheidet sich Trichlorsalicin ab, das durch Schütteln mit Aether und Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wird. Das Trichlorsalicin bildet kleine gelbe bitter schmeckende Krystallnadeln, die sich schwer selbst in kochendem Wasser, leichter in wässerigem Weingeist lösen, in Aether aber auch unlöslich sind. Bei 100° verlieren sie das Krystallwasser; beim stärkeren Erhitzen für sich, oder bei Einwirkung siedender verdünnter Säuren, oder von Emulsin wird es in analoger Weise zersetzt wie die anderen Chlorsalicine (Piria).

Helicin.

Zersetzungsproduct des Salicins, von Piria entdeckt. Zusammensetzung: $C_{26}H_{16}O_{14}$ oder $C_{14}H_6O_4, C_{12}H_{10}O_{10}$. Es bildet sich durch Oxydation des Salicins, sowie durch Spaltung des Benzohelicins.

$$\underbrace{C_{26}H_{18}O_{14}}_{\text{Salicin}} + 2O = \underbrace{C_{26}H_{16}O_{14}}_{\text{Helicin}} + 2HO.$$

Das krystallisirte Helicin, $2(C_{26}H_{16}O_{14}) + 3HO$, bildet feine weisse Krystallnadeln; sie sind geruchlos, schmecken bitterlich, und lösen sich bei 8° in 64 Thln. Wasser, sehr leicht beim Sieden, in Weingeist sind sie leichter löslich als in Wasser, in Aether sind sie unlöslich.

Zur Darstellung von Helicin lässt man gepulvertes Salicin mit der zehnfachen Menge Salpetersäure von etwa 20° B. übergossen in einem offenen Gefäss 24 Stunden stehen; der Krystallbrei wird dann abfiltrirt, zuerst mit kaltem Wasser, zuletzt mit etwas Aether abgewaschen und dann aus kochendem Weingeist umkrystallisirt.

Die Helicinkrystalle verlieren bei 100° bis 110° alles Krystallwasser, sie schmelzen bei 175° zu einer öligen Flüssigkeit, die beim Erkalten

Digitized by Google

krystallinisch erstarrt. Beim stärkeren Erhitzen wird Helicin langsam zersetzt unter Bildung von etwas salicyliger Säure. Durch Einwirkung von Natriumamalgam geht es in wässeriger Lösung wieder in Salicin über [1]). Salpetersäure verwandelt es schon in der Kälte in salicylige Säure. Brom und Chlor bilden Substitutionsproducte.

Wird eine weingeistige Lösung von Helicin mit Chlorgas behandelt, so scheidet sich ein weisses stärkmehlartiges Pulver ab, welches die gleiche Zusammensetzung hat wie Monochlorhelicin, $C_{26}H_{15}ClO_{14}$; es löst sich aber nicht in Wasser, kaum in kochendem Weingeist, und giebt bei der Zersetzung durch Säuren oder Alkalien oder durch Emulsin keine chlorsalicylige Säure; es kann daher nicht Chlorhelicin sein; die Constitution ist aber nicht bekannt.

Concentrirte Schwefelsäure färbt Helicin gelb und löst es dann. Verdünnte Säuren zersetzen es beim Kochen in salicylige Säure und Glucose.

Wässeriges Emulsin zerlegt das Helicin leicht und vollständig in salicylige Säure und Zucker; bei Einwirkung von Bierhefe ist die Zersetzung langsamer.

$$\underbrace{C_{26}H_{16}O_{14}}_{\text{Helicin}} + 2HO = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Salicylige Säure}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Glucose}}$$

Kochende wässerige Alkalien zerlegen das Helicin, es bildet sich salicyligsaures Alkali, während die Lösungen sich durch Zersetzungen des Zuckers gelb färben.

Helicoïdin.

Das erste Product der Oxydation von Salicin, von Piria dargestellt. Zusammensetzung: $C_{26}H_{17}O_{14}$ oder $C_{52}H_{34}O_{28}$. Es könnte demnach als eine Verbindung von Salicin mit Helicin, $C_{26}H_{18}O_{14} + C_{26}H_{16}O_{14}$ betrachtet werden; nach Piria ist es jedenfalls kein Gemenge beider.

Das krystallisirte Helicoïdin, $C_{52}H_{34}O_{28} + 3HO$, bildet dem Helicin ähnliche weisse Nadeln. Es bildet sich bei Einwirkung kalter Salpetersäure von 12° B. auf Salicin und krystallisirt nach längerem Stehen der Lösung; es wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser rein erhalten. Das Helicoïdin wird durch Kochen mit Säuren oder Alkalien, sowie durch Einwirkung von Emulsin in ähnlicher Weise wie Salicin oder Helicin zerlegt.

---

[1]) Lisenko, Zeitschrift für Chem. u. Pharm. 1864, S. 577; Jahresbericht 1864, S. 588. Nach Swarts (Zeitschrift für Chem. und Pharm. 1866, S. 29) soll sich Helicoïdin bilden.

Digitized by Google

Monobromhelicin.

Zusammensetzung: $C_{26}H_{15}BrO_{14} + 2HO$. Bildet sich bei Einwirkung von Brom auf gelöstes Helicin. Es ist feucht gallertartig, nach dem Trocknen ein schmutzig-weisses amorphes Pulver; bei 100⁰ verliert es 2 Aeq. Wasser (Piria).

Monochlorhelicin.

Zusammensetzung: $C_{26}H_{15}ClO_{14} + 3HO$. Es bildet kleine geruchlose bitter schmeckende Krystallnadeln, welche sich leicht in heissem Wasser oder in Weingeist lösen, und bei 100⁰ das Krystallwasser verlieren.

Diese Verbindung entsteht, wenn Helicin mit Wasser in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche geschüttelt wird; das Helicin quillt zu einer durchsichtigen Gallerte auf, die abgepresst, mit kaltem Wasser abgewaschen und dann aus kochendem Wasser umkrystallisirt wird, wobei die Lösung zuweilen zu einer kleisterartigen Gallerte erstarrt, die mehr Wasser als die Krystallnadeln enthalten.

Das Chlorhelicin giebt beim Erhitzen chlorsalicylige Säure; derselbe Körper entsteht neben Glucose oder ihren Zersetzungsproducten bei Einwirkung von Emulsin, oder beim Kochen mit wässerigen Säuren oder Alkalien.

$$\underbrace{C_{26}H_{15}ClO_{14}}_{\text{Chlorhelicin}} + 2HO = \underbrace{C_{14}H_5ClO_4}_{\text{Chlorsalicylige Säure}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Glucose}}$$

Benzohelicin.

Zusammensetzung: $C_{40}H_{20}O_{16} = C_{14}H_5(C_{14}H_5O_2)O_4 . C_{12}H_{10}O_{10}$. Oxydationsproduct des Populins, welches sich ganz analog dem Helicin aus Salicin bildet, von Piria [1]) untersucht. Es krystallisirt in wasserfreien seidenartigen Nadeln, löst sich in kochendem Wasser; beim langsamen und ruhigen Erkalten scheidet es sich oft nicht krystallinisch, sondern als kleisterartige Masse ab. Man erhält das Benzohelicin durch Uebergiessen des Populins mit 10 bis 12 Thln. Salpetersäure von 1,30 specif. Gewicht, das Populin löst sich zuerst, alsbald setzen sich aber Krystalle von Benzohelicin ab, die aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden. Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien zerfällt das Benzohelicin und bildet Benzoësäure, salicylige Säure und Glucose:

$$\underbrace{C_{40}H_{20}O_{16}}_{\text{Benzohelicin}} + 4HO = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Salicylige Säure}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Glucose}}$$

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 81, S. 246; Bd. 96, S. 379.

Digitized by Google

Magnesia bildet Benzoësäure und Helicin. Emulsin wirkt nicht auf Benzohelicin ein.

Populin.

Benzosalicin. Ein in den Blättern und der Rinde des Stammes und der Wurzel von *Populus tremula* enthaltenes Glucosid, von Braconnot entdeckt, von Piria näher untersucht[1]). Phipson hatte behauptet, dass beim Erhitzen von Benzoësäure mit Salicin in weingeistiger Lösung sich Populin bilde, was Schmidt bestreitet[2]).

Zusammensetzung: $C_{40}H_{22}O_{16}$ oder $C_{14}H_7(C_{14}H_5O_2)O_4 . C_{12}H_{10}O_{10}$. Das krystallisirte Populin, $C_{40}H_{22}O_{16} + 4HO$, bildet weisse seideglänzende Nadeln, oder eine stärkmehlartige Masse; es schmeckt süss, löst sich in 1900 Thln. kaltem und 70 Thln. kochendem Wasser; bei 15° in 100 Thln. absolutem Alkohol, in siedendem Alkohol leichter als in Wasser; in Aether ist es kaum löslich. Die Lösung hat ein dem daraus zu erhaltenden Salicin entsprechendes Rotationsvermögen.

Zur Darstellung von Populin wird die Abkochung der Rinde oder der Blätter mit Bleiessig gefällt, aus dem heissen Filtrat wird durch Schwefelsäure das Blei gefällt; die abfiltrirte Lösung giebt beim Eindampfen zuerst Salicin, aus der Mutterlauge scheidet sich auf Zusatz von Kalicarbonat Populin ab, das man aus kochendem Wasser mit etwas Thierkohle umkrystallisirt.

Das krystallisirte Populin verliert bei 100° alles Krystallwasser; es schmilzt bei 180° ohne Zersetzung; die Masse ist nach dem Erstarren glasartig; bei höherer Temperatur zersetzt es sich; unter den Producten der trocknen Destillation findet sich Benzoësäure. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe; Wasser scheidet aus dieser Lösung ein rothes Pulver ab, das Rutilin von Braconnot, das sich in reinem Wasser, aber nicht in wässerigen Säuren löst. Beim Erhitzen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure giebt das Populin salicylige Säure. Salpetersäure von 1,30 verwandelt es rasch in Benzohelicin; durch Erhitzen mit Salpetersäure bildet sich salicylige Säure, oder Pikrinsäure, Nitrobenzoësäure und Oxalsäure. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren giebt es Saliretin, Benzoësäure und Glucose; bei der Gährung mittelst faulem Käse und kohlensaurem Kalk entsteht Saligenin, milchsaurer und benzoësaurer Kalk; Emulsin zersetzt es nicht. Mit weingeistigem Ammoniak im zugeschmolzenen Glasrohr auf 100° erhitzt, giebt es Salicin, Benzamid und

[1]) Braconnot, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 44, S. 296. Berzelius, Jahresbericht Bd. 11, S. 286. Piria, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 34, S. 278; Bd. 44, S. 366; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 81, S. 245; Bd. 96, S. 375; Journ. für prakt. Chemie Bd. 55, S. 321; Bd. 67, S. 274; Jahresbericht 1856, S. 688. Herberger, Buchn. Repert. Bd. 1, S. 332. — [2]) Chem. Centralblatt 1865, S. 336.

Digitized by Google

Benzoëäther. Beim Kochen mit wässerigen Alkalien bildet es Salicin und benzoësaures Salz:

$$\underbrace{C_{40}H_{22}O_{16}}_{\text{Populin}} + 2\,HO = \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{O_{26}H_{18}O_{14}}_{\text{Salicin}}$$

Es löst sich leicht und ohne Zersetzung in kalten wässerigen Säuren, auch in concentrirter Essigsäure, Alkalien fällen es vollständig.

Phlorizin.

Phlorrhizin, Phloridzin (von φλοιός, Rinde und ῥίζα, Wurzel). Ein in der Rinde, besonders in der Wurzelrinde von Aepfel- Birn- Kirsch- und Pflaumenbäumen enthaltene Substanz, von De Koninck [1]) entdeckt, von Stas näher untersucht und als Glucosid erkannt.

Zusammensetzung: $C_{42}H_{24}O_{20}$ oder $C_{30}H_{14}O_{10} \,.\, C_{12}H_{10}O_{10}$; krystallisirt ist es $C_{42}H_{24}O_{20} + 4\,HO$.

Das krystallisirte Phlorizin bildet seideglänzende, zuweilen glatte Nadeln von 1,429 specif. Gewicht, schmeckt schwach bitter, hintennach süsslich; löst sich in 1000 Thln. kaltem Wasser, leichter in heissem und fast in jedem Verhältniss in siedendem Wasser; es löst sich leicht in Alkohol, Holzgeist und in Aetherweingeist, aber wenig in Aether. Die Krystalle verlieren bei 100° alles Krystallwasser. Die Lösung zeigt das Rotationsvermögen $[\alpha]_r = -\,39{,}38^0$.

Die frische Wurzelrinde von Aepfelbäumen wird mehrere Mal mit nicht zu viel Wasser ausgekocht, beim längeren Stehen der Abkochungen scheidet das Phlorizin sich ab; oder man zieht die Rinde mit schwachem Weingeist aus, dampft die Lösungen ein und lässt krystallisiren. Das unreine Phlorizin wird durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle gereinigt oder man versetzt die unreine Lösung mit etwas Leim, dann mit Alaun und mit etwas Kalk, um die Unreinigkeiten mit der Thonerde abzuscheiden, und krystallisirt danach unter Zusatz von etwas Essigsäure. Am besten wird die Wurzelrinde verwendet, welche mehr Phlorizin (nach De Koninck 3 bis 5 Proc.) als die Stammrinde enthält; nach Diche enthalten aber auch die Blätter des Apfelbaums 0,8 Proc. Phlorizin.

Das wasserfreie Phlorizin schmilzt bei 106° bis 109°, die harzartige Masse wird bei 130° wieder hart und schmilzt dann gegen 160° ohne Gewichtsverlust nochmals. Das bis 130° erhitzte Phlorizin giebt beim Auflösen leicht wieder reine Krystalle; die bei 160° geschmolzene Masse löst

---

[1]) De Koninck, Mémoire sur le phloridzin, Louvain 1836; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 15, S. 75 u. 258; Journ. für prakt. Chem. Bd. 8, S. 88. Stass, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 69, S. 367; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 30. S. 192; Journ. für prakt. Chem. Bd. 17, S. 273. Mulder, Ebend. Bd. 17, S. 299 u. 304; Bd. 18, S. 256; Bd. 32, S. 330.

Digitized by Google

sich langsam in Wasser, nach dem Kochen damit oder beim langsamen Verdunsten krystallisirt auch wieder unverändertes Phlorizin. Bei 200° verliert das geschmolzene Phlorizin Wasser und verwandelt sich unter Verlust von im Ganzen 15 Proc. Wasser in einen dunkelrothen Körper; bei stärkerem Erhitzen wird es vollständig zersetzt. Den beim Erhitzen von Phlorizin auf etwa 235° unter Abscheidung von 16,4 Proc. Wasser entstehenden rothen Körper nennt Mulder Rufin oder Rutilin, und er ist nach ihm verwandt mit dem aus Phlorizin oder Salicin durch Schwefelsäure entstehenden Körper; Mulder [1]) giebt ihm die Formel: $C_{42}H_{21}O_{15}$ oder $C_{14}H_7O_5$; es ist ein röthliches in Weingeist und in wässerigen Alkalien lösliches Harz; mit Schwefelsäure bildet es eine Doppelsäure, deren rothes Kalksalz, $CaO \, . \, C_{14}H_7O_5S_2O_6$, in Wasser löslich ist.

Das Phlorizin färbt sich, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, zuerst gelb, dann roth; nach dem Erwärmen hat sich Rufin- oder Rutilinschwefelsäure gebildet.

Concentrirte Salpetersäure oxydirt Phlorizin unter Bildung von Phloretinsäure und Oxalsäure. Beim Erhitzen mit Chromsäure bildet sich Ameisensäure. Verdünnte Mineralsäuren zersetzen das Phlorizin in der Wärme unter Bildung von Phloretin und Zucker:

$$\underbrace{C_{42}H_{24}O_{20}}_{\text{Phlorizin}} + 2HO = \underbrace{C_{30}H_{14}O_{10}}_{\text{Phloretin}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Glucose}}.$$

Bei Einwirkung von 20 Grm. Wasser und 50 Tropfen verdünnter Schwefelsäure auf 1 Grm. Phlorizin hatte sich nach viertägiger Einwirkung auf dem Wasserbade 41,7 Proc. Glucose und 60,5 Proc. Phloretin gebildet [2]).

Brom zersetzt Phlorizin in ätherischer Lösung und bildet Quadribromphloretin [3]). Jod giebt beim Zusammenreiben mit Phlorizin eine nicht näher untersuchte Masse.

Die Auflösung von Phlorizin in Kalilauge verändert sich bei vollständigem Luftabschluss nicht; bei Luftzutritt färbt sich die Lösung bald rothbraun und enthält dann Essigsäure, Ameisensäure und einen rothbraunen Farbstoff. Beim Kochen mit Kalilauge bilden sich Phloretin und huminartige Körper. Mit Ammoniak in Berührung absorbirt feuchtes Phlorizin rasch Sauerstoff, wobei es sich erst roth, dann dunkelblau färbt und Phlorizein (s. d. S. 97) bildet. Phlorizin giebt mit Kupfervitriol und überschüssigem Kali einen blauen Niederschlag; es reducirt die alkalische Kupferlösung nicht; verändert auch nicht die Lösung von Silbersalz. Mit Eisenchlorid giebt es eine dunkelbraunrothe Lösung. Phlorizin verbindet sich mit den Basen, und löst sich in den wässerigen Alkalien; es absorbirt etwa 11 Proc. Ammoniak, entsprechend $C_{42}H_{28}O_{24} + 3NH_3$,

[1]) Mulder, Journ. für prakt. Chem. Bd. 17, S. 299 u. 304; Bd. 18, S. 256; Bd. 32, S. 330. — [2]) Roser, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 74, S. 178. — [3]) Schmidt und Hesse, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 119, S. 105.

Digitized by Google

indem es zu einer farblosen Masse schmilzt, die nur an feuchter Luft Sauerstoff absorbirt.

Phlorizin-Baryt, $5 BaO . 2 C_{42}H_{24}O_{20}$, wird durch Fällen von Baryt und Phlorizin, beide in Holzgeist gelöst, erhalten.

Phlorizin-Kalk, $3 CaO . C_{42}H_{24}O_{20} . HO$, wird durch Lösen von Kalk mit Phlorizin in Wasser und Verdunsten der Lösung in gelben Krystallen erhalten. Die wässerige Lösung der Verbindung löst Kupferoxydhydrat.

Phlorizin-Bleioxyd wird durch Fällen von wässerigem überschüssigen Phlorizin mit Bleiessig erhalten, so dass viel Phlorizin noch in Lösung bleibt; der blassgelbe Niederschlag enthält 59 bis 60 Proc. Bleioxyd.

Phloretin.

Zersetzungsproduct des Phlorizins, von Stas entdeckt. Zusammensetzung: $C_{30}H_{14}O_{10} = C_{18}H_8O_4 . C_{12}H_6O_6$. Stas nahm die Formel $C_{24}H_{11}O_8$ an. Das Phloretin bildet weisse süsslich schmeckende Krystallblättchen, die sich selbst in kochendem Wasser wenig lösen, es löst sich leicht in Holzgeist und Weingeist, wenig in Aether, in jedem Verhältniss in heisser concentrirter Essigsäure und krystallisirt daraus beim Erkalten in glänzenden Krystallkörnern. Wenn Phlorizin mit sehr verdünnter Schwefelsäure einige Zeit auf 90° erhitzt wird, so scheidet sich das Phloretin ab, durch Auswaschen und Umkrystalliren wird es gereinigt. Das Phloretin verliert selbst bei 160° kein Wasser, bei 180° schmilzt es, bei höherer Temperatur wird es zersetzt.

Chromsäure zersetzt Phloretin unter Bildung von Ameisensäure und Kohlensäure. Salpetersäure giebt Oxalsäure und einen ungelösten dunkelrothen Körper, der durch Lösen in Alkali und Fällen mit Säure ein amorphes flohbraunes Pulver bildet; Stas nennt diesen Körper Phloretinsäure, nach Weltzien[1]) ist es wohl Nitrophloretin, $C_{30}H_{13}(NO_4)O_{10}$, was mit der Analyse von Stas bezüglich des Gehaltes an Kohlenstoff und Wasserstoff ziemlich übereinstimmt. Chlor zerlegt das Phloretin, Chloranil wurde hierbei nicht erhalten. Brom verwandelt das Phlorizin bei Zusatz von Aether in Dreifach- und Vierfach-Bromphloretin (s. unten). Mit überschüssigem Brom erwärmt, giebt Phloretin eine knetbare Masse, aus welcher heisses Wasser zwei krystallisirbare Verbindungen auszieht, wahrscheinlich Gemenge verschiedener Bromverbindungen von Phloretin (Schmidt und Hesse, s. folgende Seite).

Beim Kochen und Eindampfen mit concentrirter Kalilauge bildet sich Phloretinsäure (s. d. Bd. II, S. 354 ff.), und Phloroglucin:

$$\underbrace{C_{30}H_{14}O_{10}}_{\text{Phloretin}} + 2 HO = \underbrace{C_{18}H_{10}O_6}_{\text{Phloretinsäure}} + \underbrace{C_{12}H_6O_6}_{\text{Phloroglucin.}}$$

[1]) Dessen Organ. Verbindungen. Braunschweig 1860. S. 492.

Digitized by Google

Phloretin löst sich in wässerigen Alkalien bei Luftabschluss ohne Veränderung, bei Luftzutritt färben die Lösungen sich gelb. Trockenes Phloretin absorbirt Ammoniakgas, $C_{30}H_{14}O_{10} + 3NH_3$, und verwandelt sich damit in eine in der Hitze flüssige, nach dem Erkalten amorphe Verbindung. Phloretin löst sich auch in wässerigem Ammoniak zu einer löslichen Verbindung, welche krystallisirbar ist und die Metallsalze fällt. Das daraus durch Fällen mit Bleiessig erhaltene Phloretin-Blei ist $5PbO . C_{30}H_{14}O_{10}$. Die in gleicher Weise erhaltene Silberverbindung ist leicht zersetzbar [1]).

Quadribromphloretin.

Zusammensetzung nach Schmidt und Hesse [2]): $C_{30}H_{10}Br_4O_{10}$. Es bildet sich aus Phloretin wie aus Phlorizin durch Einwirkung von Brom, krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln, die sich rasch gelb färben; es löst sich auch in kochendem Wasser nicht, wenig in Weingeist, leicht in Aether. Man stellt diese Verbindung dar, indem man fein geriebenes Phloretin oder Phlorizin mit Aether übergiesst und langsam mit Brom versetzt; der Rückstand wird nach Abgiessen der Flüssigkeit nochmals mit Brom behandelt, um Alles vollständig in Quadribromphloretin zu verwandeln.

Dieses Bromür schmilzt gegen 210° und färbt sich dabei unter Zersetzung. Alkalien lösen es mit gelber Farbe; beim Kochen mit Kalkwasser bildet sich eine amorphe violette Substanz.

Phloramin.

Das Amid des Phloroglucins, von Hlasiwetz und Pfaundler [3]) dargestellt. — Zusammensetzung: $C_{12}H_7NO_4$, vielleicht $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5O_4\\H_2\end{matrix}\right\}N$.

Es bildet sich bei Einwirkung von trocknem oder wässerigem Ammoniak auf Phloroglucin, und scheidet sich aus einer nicht zu verdünnten Lösung von Phloroglucin in Ammoniak beim Stehen nach einigen Stunden in dünnen glänzenden Blättchen ab, die schwach zusam-

---

[1]) Stas, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 69, S. 367; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 30, S. 200. Roser, Ebend. Bd. 74, S. 178. Hlasiwetz, Ebend. Bd. 96, S. 118; Wiener Akad. Berichte. Bd. 17, S. 382; Journ. für prakt. Chem. Bd. 67, S. 105. — [2]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 119, S. 103. — [3]) Weiss, Pharm. Centralblatt 1842, S. 903. — Bornträger, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 53, S. 385. — Rochleder u. Hlasiwetz, Ebendas. Bd. 82, S. 197; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 56, S. 99; Jahresber. 1851, S. 561. — Stein, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 58, S. 399; Bd. 85, S. 351; Bd. 88, S. 280; Chem. Centralbl. 1853, S. 193; 1862, S. 369; Jahresber. 1853, S. 535; 1862, S. 498; 1863, S. 593. — Hlasiwetz, Wien. Akad. Ber. Bd. 17, S. 375; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 96, S. 123; Chem. Centralbl. 1856, S. 57; 1862, S. 449. — Zwenger u. Dronke, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 123, S. 145; Jahresber. 1862, S. 496. — Spiess u. Sostmann, Chem. Centralbl. 1865, S. 1054; Jahresber. 1865, S. 587.

Digitized by Google

menziehend schmecken; sie lösen sich wenig in kaltem Wasser, sind leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Der Phloramin färbt sich an der Luft schnell braun, bei 100° wird es unter Gewichtsverlust bräunlich gelb und unlöslich in Wasser, Alkalien zersetzen es allmälig. In ammoniakalischer Lösung färbt es sich bald dunkel und bildet eine schwarze, in Ammoniak lösliche, durch Säuren fällbare Masse; Eisenchlorid färbt es nicht; es reducirt Silbernitrat in der Wärme. Mit concentrirter Schwefelsäure verbindet es sich zu Sulfophloraminschwefelsäure, deren selbst sehr verdünnte Lösung sich mit Eisenchlorid violett färbt.

Der Phloramin verbindet sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen, die in Alkohol löslich sind.

Chlorwasserstoffsaures Phloramin, $C_{12}H_7NO_4 . HCl + 2HO$, krystallisirt aus Wasser in strahlig vereinigten Nadeln, die bei 100° alles Krystallwasser verlieren.

Salpetersaures Phloramin, $C_{12}H_7NO_4 . HO . NO_5$, bildet glänzende fast bronzefarbene Krystallblättchen, die sich im feuchten Zustande leicht zersetzen.

Schwefelsaures Phloramin, $C_{12}H_7NO_4 . HO . SO_3 + 2HO$, bildet spröde Krystallnadeln.

Oxalsaures Phloramin ist krystallisirbar, das essigsaure Salz nicht.

Phlorizein.

Product der Einwirkung von Luft und Ammoniak auf Phlorizin, von Stas entdeckt. — Zusammensetzung: $C_{42}H_{30}N_2O_{26}$ nach Strecker; $C_{64}H_{45}N_3O_{42}$ nach Stas.

Ein amorpher rother harzartiger Körper, in dünnen Splittern durchscheinend, von schwach bitterm Geschmack, löst sich in kochendem Wasser mit rother Farbe, färbt kaltes Wasser, Weingeist oder Aether kaum.

Das Phlorizein bildet sich, wenn man feuchtes Phlorizin der gleichzeitigen Einwirkung von feuchter Luft und Ammoniakdämpfen aussetzt; es zerfliesst hierbei zu einem dicken fast schwarzen Syrup; man lässt die Masse im Vacuum über Schwefelsäure stehen, um das freie Ammoniak zu entfernen, zertheilt den Rückstand in Wasser und giesst ihn in Weingeist; der so erhaltene Niederschlag wird dann mit Weingeist abgewaschen, in wenig Wasser gelöst und durch mit sehr wenig Essigsäure versetzten Weingeist gefällt; das so abgeschiedene Phlorizein wird noch mit starkem Weingeist abgewaschen.

Das Phlorizein ist unschmelzbar; es zersetzt sich bei höherer Temperatur; in Berührung mit Alkalien absorbirt es Sauerstoff und verwandelt sich in eine braune amorphe Substanz.

Das Phlorizein verbindet sich mit Basen; die Ammoniakverbindung ist in Wasser löslich, und fällt die meisten Metallsalze, auch Zink- und Eisensalze.

Phlorizein-Ammoniumoxyd, $NH_4O . C_{42}H_{30}N_2O_{26}$, ist die blaue

Digitized by Google

Substanz, welche sich bei der Einwirkung von Luft und Ammoniak auf Phlorizein bildet; sie löst sich leicht in Wasser und in alkalischen Flüssigkeiten mit blauer Farbe, in Säuren durch Entziehung von Ammoniak mit rother Farbe; Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium entfärben die blaue Lösung; an der Luft entsteht wieder die blaue Farbe.

Phlorizein-Bleioxyd, $2\,PbO\,.\,C_{42}H_{28}N_2O_{24}$, wird aus der gelösten Ammoniakverbindung durch Bleiessig gefällt.

Phlorizein-Silberoxyd, $3\,AgO\,.\,C_{84}H_{57}N_4O_{49}$ (?), wird durch Fällung als blauer Niederschlag erhalten.

Phloroglucin.

Zuckerartiges Zersetzungsproduct des Phloretins und des Quercetins, von Hlasiwetz dargestellt, isomer mit Pyrogallussäure. — Zusammensetzung: $C_{12}H_6O_6$, aus Wasser krystallisirt $C_{12}H_6O_6 + 4\,HO$. Es ist ein, wie es scheint, häufig auftretendes Zersetzungsproduct, so bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Phloretin, Quercetin, Morgingerbsäure, Drachenblut, Catechin und Kino (Hlasiwetz und Barth, Hlasiwetz Pfaundler und Malin), hier häufig neben Protocatechusäure. Weiter bildet es sich aus Morin und Quercetin durch Einwirkung von Natriumamalgam in alkalischer Lösung (Hlasiwetz), vielleicht auch in saurer Lösung (Stein) [1]).

Das wasserhaltende Phloroglucin bildet farblose rhombische Krystalle, die süsser schmecken als Rohrzucker, sich in Wasser, in Weingeist und Aether lösen; aus wasserfreiem Aether krystallisirt es ohne Krystallwasser. Die wasserhaltenden Krystalle verwittern an der Luft, bei 100° getrocknet sind sie wasserfrei.

Wird Phloretin mit 15 bis 16 Thln. Kalilauge von 1,25 specif. Gewicht zur Darstellung der Phloretinsäure erhitzt (s. Bd. II, S. 355), so bleibt nach der Behandlung mit Kohlensäure und mit Weingeist ein Rückstand von kohlensaurem Kali mit Phloroglucin-Kali; diese Masse wird in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure gesättigt und im Wasserbad zur Trockne verdampft, der Rückstand dann mit Weingeist oder Aetherweingeist ausgekocht; beim Verdampfen des Filtrats krystallisirt unreines Phloroglucin; wird die Lösung desselben mit etwas Bleizucker vermischt und dann mit Schwefelwasserstoff gefällt, so dient das Schwefelblei statt der Thierkohle zum Entfärben; das Filtrat liefert reine oder nahezu reine Krystalle, die aus Aether oder Wasser umkrystallisirt werden. Aus Quercetin kann das

[1]) Hlasiwetz, Wien. Akad. Ber. Bd. 17, S. 382; Bd. 36, S. 401; Bd. 43 [2] S. 451; Bd. 48 [2], S. 10; Bd. 51 [2], S. 160; Bd. 52 [2], S. 84. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 96, S. 118; Bd. 112, S. 96; Bd. 119, S. 199; Bd. 124, S. 358; Bd. 127, S. 351; Bd. 134, S. 118 u. 283; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 67, S. 105; Bd. 78, S. 257; Bd. 85, S. 475; Bd. 90, S. 445; Bd. 94, S. 58 u. 65; Bd. 97, S. 154. Jahresber. 1855, S. 700; 1859, S. 524; 1861, S. 759 u. folg.; 1863, S. 595 u. 596; 1864, S. 406, 557, 562; 1865, S. 575 u. 594. Zwenger u. Droncke, Jahresber. 1862, S. 498.

Digitized by Google

Phloroglucin in ähnlicher Weise dargestellt werden; man erhitzt mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat, sättigt nach der Lösung in Wasser mit Salzsäure, zieht mit Weingeist aus, und entfärbt die so erhaltenen unreinen Krystalle von Phloroglucin:

$$\underbrace{3\,C_{26}H_{10}O_{12}}_{\text{Quercetin}} + 2\,HO = \underbrace{3\,C_{12}H_6O_6}_{\text{Phloroglucin}} + \underbrace{C_{42}H_{14}O_{20}}_{\text{Quercetinsäure.}}$$

Das trockene Phloroglucin schmilzt gegen 220^0 und sublimirt zum Theil. Es wird durch kalte Salzsäure nicht zersetzt; Chlorkalk bildet eine rothe bald verschwindende Färbung; es löst sich in Salpetersäure mit rother Farbe. Wird das Phloroglucin in etwas verdünnte und erwärmte Salpetersäure gebracht, so scheiden sich bald Krystalle von Nitrophloroglucin ab, $C_{12}H_5(NO_4)O_6$, die man durch Umkrystallisiren aus Wasser in rothgelben glänzenden Schüppchen erhält. Brom verwandelt das Phloroglucin in wässeriger Lösung in Tribromphloroglucin, $C_{12}H_3Br_3O_6 + 6\,HO$, welches sich als Krystallbrei abscheidet und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wird; es bildet lange meistens bräunlich gefärbte Nadeln, die sich wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser oder in Weingeist lösen. Durch wässeriges wie durch trocknes Ammoniak verwandelt das Phloroglucin sich in das basische Phloramin [1]) (s. S. 95). Lässt man die ammoniakalische Lösung von Phloroglucin unter Erneuerung des Ammoniaks längere Zeit an der Luft stehen, so verschwindet das zuerst gebildete Phloramin unter Absorption von Sauerstoff, und die Masse trocknet zu einer schwarzen spröden Masse aus, welche von Ammoniak aufgelöst, durch Säuren wieder gefällt wird. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure von 1,5 specif. Gewicht oder mit starker Salzsäure auf 140^0 wird Phloroglucin nicht reducirt, sondern es entsteht durch Wasserabgabe ein Körper $C_{12}H_5O_5$, oder $C_{24}H_{10}O_{10}$, der sich zum Phloroglucin ($C_{12}H_6O_6$) wie Aether zu Alkohol verhält. Dieser Körper ist nach dem Krystallisiren $C_{24}H_{10}O_{10} + 4\,HO$; bei 120^0 geht das Krystallwasser fort. Der Körper bildet farblose und fast geschmacklose Schüppchen, die sich nur wenig in heissem Wasser oder in Alkohol, nicht in Aether lösen.

Das Phloroglucin reducirt die alkalische Kupferlösung wie Glucose, ebenso verhält es sich gegen ammoniaklische Silberlösung und gegen Quecksilberoxydulnitrat. Es färbt die Lösung von Eisenchlorid tief violett.

Bei Einwirkung von Essigsäurechlorid auf Phloroglucin [2]) bildet sich unter Entwickelung von Salzsäure Acetylphloroglucin, als weisse in Wasser unlösliche Masse, die aus Alkohol in farblosen Prismen krystallisirt. Das in analoger Weise erhaltene Benzoylphloroglucin, $C_{12}H_5(C_{14}H_5O_2)O_6$, bildet weisse glänzende Schüppchen, die selbst in kochendem Alkohol schwer löslich sind.

---

[1]) Hlasiwetz u. Pfaundler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 119, S. 202.

[2]) Hlasiwetz u. Pfaundler, Wien. Akad. Berichte Bd. 43 [2], S. 451; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 119. S. 201; Jahresber. 1861, S. 759; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 85, S. 47.

Digitized by Google

Das Phloroglucin verbindet sich mit Alkalien, diese Verbindungen scheiden sich aus der weingeistigen Lösung in rothbraunen öligen Tropfen ab, die allmälig krystallinisch werden, aber danach leicht zerfliessen. Phloroglucinblei, $4\,PbO.C_{12}H_6O_6$, wird durch Fällen von Phloroglucinlösung mit nicht hinreichendem Bleiessig als ein weisser Niederschlag erhalten.

Wird Phloroglucin mit angesäuerter Lösung von saurem schwefelsauren Chinin versetzt, so bilden sich lange concentrisch gruppirte Nadeln eines Salzes: $C_{40}H_{24}N_2O_4 \,.\, S_2O_6 + C_{12}H_6O_6 + 6\,HO$. Das Salz lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren.

Arbutin.

Ein Glucosid, welches von Kawalier[1]) in den Blättern von *Arctostaphylos* (*Arbutus*) *uva ursi* aufgefunden, später von Zwenger und Himmelmann aus *Pyrola umbellata* dargestellt wurde; von Strecker näher untersucht. — Zusammensetzung: $C_{24}H_{16}O_{14} + 4\,HO$.

Das Arbutin bildet farblose seideglänzende, bitter schmeckende Krystallnadeln, die sich leicht in Alkohol und in kochendem, weniger in kaltem Wasser lösen, in Aether sehr wenig löslich sind.

Es wird aus der Abkochung der Blätter der Bärentraube oder des Wintergrüns (*Pyrola umbellata*) dargestellt, indem man diese mit Bleiessig fällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und dann zum Syrup verdampft; die Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus Wasser mit Thierkohle gereinigt. Oder man schüttelt den Syrup mit einem Gemenge von Aether und Weingeist (8 Thle. und 1 Thl.), welcher das Arbutin löst.

Das krystallisirte Arbutin verliert an der Luft 3 At. Wasser, bei 100^0 das 4te Atom; bei 170^0 schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit; es wird durch trockne Destillation zersetzt; hierbei entsteht Hydrochinon. Es löst sich in concentrirter Salpetersäure mit gelber Farbe, nach Zusatz von Weingeist scheidet sich Binitroarbutin, $C_{24}H_{14}(NO_4)_2O_{14} + 4\,HO$, in hellgelben dünnen Nadeln ab, die sich weder in Wasser, noch in Aether, schwierig in Weingeist lösen, und beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure in Binitrohydrochinon, $C_{12}H_4(NO_4)_2O_4$, übergehen.

Das Arbutin giebt beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure Ameisensäure und Chinon; beim Behandeln mit wässerigem Chlor oder Brom entstehen Chlor- und Bromchinone. Beim Kochen mit verdünnten Säuren sowie bei Einwirkung von Emulsin bildet sich Hydrochinon und Glucose: $C_{24}H_{16}O_{14} + 2\,HO = C_{12}H_6O_4 + C_{12}H_{12}O_{12}$. Arbutin bil-

[1]) Kawalier, Wiener Akad. Ber. Bd. 9, S. 291; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 58, S. 193; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 84, S. 356. Strecker, Ebend. Bd. 107, S. 228; Bd. 118, S. 292. Zwenger und Himmelmann, Ebend. Bd. 129, S. 205; Journ. für prakt. Chem. Bd. 94, S. 109: Jahresber. 1864, S. 589.

Digitized by Google

det mit Kupfervitriol und Kalilauge eine blaue Lösung, welche auch beim Erhitzen kein Kupferoxydul abscheidet. Arbutin fällt Metallsalze nicht.

Aesculin.

Eine früher als Schillerstoff, Bicolorin, Polychrom oder Enallochrom, von Berzelius als Aesculinsäure bezeichnete Substanz, welche in der Rinde der Rosskastanie sich findet, von Minor[1]) zuerst reiner dargestellt, später von Trommsdorf, besonders von Rochleder und von Zwenger untersucht. — Zusammensetzung: nach Rochleder und Schwarz $C_{42}H_{24}O_{26}$, nach Zwenger $C_{76}H_{41}O_{47}$, nach Rochleder's neuerer Untersuchung $C_{60}H_{34}O_{38}$ (bei 115° getrocknet).

Das Aesculin ist ein blendend weisses lockeres, aus zarten Nadeln bestehendes Pulver, der *Magnesia alba* ähnlich; es ist geruchlos, aber schmeckt schwach bitterlich; löst sich bei 10° in 672 Thln., beim Sieden in 12,5 Thln. Wasser; ferner in 90 Thln. kaltem und 24 Thln. kochendem Alkohol von 0,798 specif. Gewicht, es ist unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung des Aesculin ist bei durchfallendem Licht farblos, bei auffallendem Licht blau gefärbt und schillernd; diese Erscheinung ist noch bemerkbar, wenn 1 Thl. Aesculin in $1^1/_2$ Millionen Theilen Wasser gelöst ist; sie wird stärker bei Zusatz von Basen, und verschwindet auf Zusatz von Säuren, selbst von Essigsäure, tritt aber nach dem Sättigen der Säure wieder hervor. Der lufttrockne Aesculin enthält Krystallwasser ($C_{60}H_{34}O_{38} + 4HO$?), welches bei 115° fortgeht; bei 117° im Kohlensäurestrom getrocknet, soll es $C_{60}H_{33}O_{37}$ sein (Rochleder).

Zur Darstellung von Aesculin wird die zerkleinerte Rinde von *Aesculus hippocastanum* mit Wasser ausgekocht, die Flüssigkeit mit Bleizucker gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Blei befreit und zur Syrupsdicke eingedampft; in einigen Tagen gesteht der Syrup zu einem dicken Brei, der mit kaltem Wasser umgerührt und ausgepresst unreines Aesculin zurücklässt, welches durch Umkrystallisiren mit starkem Alkohol, zuletzt mit Wasser gereinigt wird.

---

[1]) Minor: Berzelius' Jahresber. 12, S. 274. — Trommsdorff: Ebendas. 16, S. 283; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 14, S. 189 u. 205. — Rochleder und Schwarz: Bd. 87, S. 186; Bd. 88, S. 356. — Rochleder: Wien. Akad. Ber. Bd. 13, S. 169; Bd. 16, S. 1; Bd. 20, S. 351; Bd. 23, S. 1; Bd. 24, S. 32; Bd. 48 [2], S. 236; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 64, S. 29; Bd. 66, S. 208; Bd. 69, S. 211; Bd. 71, S. 414; Bd. 87, S. 1, Bd. 90, S. 433. — Zwenger: Ebendas. Bd. 62, S. 282; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 90, S. 63.

[2]) Rochleder u. Schwarz hatten gefunden, dass Aesculin bei der Zersetzung mit Emulsin nahe 71 Proc., mit Säuren 52,5 Proc. Zucker geben; nach der Formel des Aesculins $C_{42}H_{2}.O_{26}$ berechnet sich 74 Proc. Zucker; nach der Formel $C_{60}H_{34}O_{38}$ dagegen 51,5 Proc. Zucker; nach der Formel Zwenger's sollten nur 21,4 Proc. Zucker erhalten werden.

Digitized by Google

Das Filtrat der mit Bleizucker ausgefällten wässerigen Abkochung der Rinde kann dann auch mit Bleiessig gefällt werden, worauf der letztere Niederschlag nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersezt, und das Filtrat eingedampft wird.

Trommsdorff zieht die Rinde zuerst mit 8 Thln., dann nochmals mit 4 Thln. kochendem 80procentigem Alkohol aus, und destillirt den Alkohol soweit ab, dass der Rückstand $1^1/_2$ Thle. beträgt; nach einigen Wochen haben sich Krystalle von Aesculin abgeschieden, die mit kaltem Wasser abgewaschen und wie angegeben weiter gereinigt werden.

Das Aesculin schmilzt bei 160^0 in dünnen Schichten vorsichtig erhitzt ohne Zersetzung; die nach dem Erkalten amorphe Masse wird beim Uebergiessen mit Wasser krystallinisch. Stärker erhitzt zersetzt es sich unter Bildung von Aesculetin und von Zersetzungsproducten des Zuckers; auch bei der trocknen Destillation werden Krystalle von unreinem Aesculetin erhalten.

Salpetersäure und Chlor färben in Wasser gelöstes Aesculin roth unter Zersetzung. Verdünnte Säuren zerlegen es beim Kochen unter Bildung von Aesculetin und Glucose; diese Zersetzung ist von Zwenger und Rochleder nach den verschiedenen Formeln zu erklären gesucht [1]).

Aesculin		Aesculetin		Zucker
$C_{42}H_{24}O_{26}$	$+ 6\,HO =$	$C_{18}H_6O_8$	$+$	$2\,C_{12}H_{12}O_{12}$
$C_{60}H_{34}O_{38}$	$+ 2\,HO =$	$C_{36}H_{12}O_{16}$	$+$	$2\,C_{12}H_{12}O_{12}$
$C_{76}H_{41}O_{47}$	$- 2\,HO =$	$C_{64}H_{27}O_{33}$	$+$	$C_{12}H_{12}O_{12}$

Bei Einwirkung stärkerer Säuren entstehen neben dem Aesculin durch Zersetzung der Glucose humusartige Substanzen. Emulsin zerlegt in Wasser gelöstes Aesculin bei 26^0 bis 30^0 leicht in gleicher Weise wie die Säuren. Auch durch Erhitzen mit wässerigen Basen spaltet sich das Aesculin; das Aesculetin geht dabei aber gleich weiter in Aesculetinsäure, die Glucose in Glucinsäure und ähnliche Producte über. Beim Kochen mit alkalischer Kupferoxydullösung wird Kupferoxydul abgeschieden. Eisenchlorid löst das Aesculin mit grüner Farbe, wohl von Zersetzungsproducten herrührend.

Aesculin löst sich in Säuren leichter als in Wasser, ohne eigentliche Verbindungen damit zu bilden; es löst sich leicht in Alkalien. Die Lösungen zeigen eine starke Fluorescenz; die wässerige Lösung von Aesculin wird durch Bleiessig gefällt; der blassgelbe Niederschlag zeigt keine constante Zusammensetzung.

Aesculetin [2]).

Es findet sich in geringer Menge in der Kastanienrinde fertig gebildet; wird durch Spaltung des Aesculins erhalten und durch Zersetzung von Aesculetinhydrat. — Zusammensetzung: $C_{18}H_6O_8$ oder vielleicht

[1]) S. Note S. 100. — [2]) Literatur s. bei Aesculin.

Digitized by Google

$C_{36}H_{12}O_{16}$; nach Rochleder und Schwarz: $C_{64}H_{22}O_{28}$, nach Zwenger krystallisirt $C_{36}H_{12}O_{16} + 3HO$ oder $C_{64}H_{22}O_{28} + 5HO$. Es ist von Rochleder und Schwarz entdeckt, von diesen und von Zwenger untersucht.

Das Aesculetin krystallisirt in seideglänzenden Nadeln und Blättchen, nach dem Trocknen auf dem Filter eine silberglänzende Haut bildend; es schmeckt schwach bitter und kratzend, löst sich wenig in kochendem Wasser oder in kaltem Alkohol, leicht in kochendem Alkohol, in Aether ist es unlöslich. Die kalt gesättigte wässerige Lösung ist farblos, die heiss gesättigte gelblich; beide zeigen Fluorescenz, die auf Zusatz von etwas Ammoniak zunimmt, auf Zusatz von Säuren verschwindet. Das Krystallwasser entweicht bei 100°.

Zur Darstellung von Aesculetin wird Aesculin durch Erhitzen mit dem 12fachen Wasser, welches mit $^1/_8$ Volumen Schwefelsäure versetzt ist, im Wasserbade erwärmt, bis die Menge der sich abscheidenden Krystalle nicht mehr zunimmt; oder man kocht mit ziemlich concentrirter Salzsäure und verdünnt den beim Erkalten sich bildenden Krystallbrei mit etwas Wasser; nach dem Erkalten werden die Krystalle abfiltrirt. Das unreine Aesculetin wird mit Ammoniak befeuchtet und mit Wasser abgewaschen, dann aus heissem Wasser mit Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

Das unreine Aesculetin kann auch so gereinigt werden, dass man die weingeistige Lösung mit Bleizucker fällt, den Niederschlag mit Weingeist und zuletzt mit Wasser abwäscht, und danach in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzt; aus der siedend filtrirten Flüssigkeit scheiden sich Aesculetinkrystalle ab.

Dieser Körper schmilzt in kleinen Mengen über der Weingeistlampe erhitzt unter Zersetzung, während sich ein Theil verflüchtigt; beim stärkern Erhitzen verkohlt er. Salpetersäure oxydirt ihn zu Oxalsäure; concentrirte Schwefelsäure zersetzt ihn beim Erhitzen; concentrirte Salzsäure löst ihn ohne Zersetzung. Aesculetin reducirt alkalische Kupferlösung und salpetersaures Silber rasch in der Wärme, langsam in der Kälte. In Berührung mit Natriumamalgam löst es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff rasch roth färbt. Eisenchlorid färbt die Lösung von Aesculetin dunkelgrün; Säuren entfärben die Lösung. Antimonperchlorid verwandelt es in eine krystallisirbare chlorhaltende Substanz. Barytwasser verwandelt es beim Erhitzen in Aesculetinsäure: $C_{18}H_{12}O_{14}$, deren Barytsalz $= BaO \,.\, C_{18}H_{11}O_{13}$ und das Bleisalz $10\,PbO \,.\, 6\,C_{18}H_{10}O_{12}$ ist.

Wird eine Lösung von Aesculetin mit saurem Natriumsulfit gekocht und nach dem Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure Alkohol hinzugefügt, so scheidet sich eine weisse krystallinische Verbindung ab: $C_{18}H_6O_8$, HO, $NaO \,.\, S_2O_4 + HO$; diese Krystalle enthalten einen dem Aesculetin isomeren Körper; ihre Lösung in Natronlauge färbt sich an der Luft schnell roth; die ammoniakalische Lösung wird zuerst roth, dann azurblau, und zuletzt blutroth, wo sie dann prächtig fluorescirt; die aus

Digitized by Google

diesen Lösungen erhaltenen rothen oder grünen und die durch Reduction daraus gewonnenen weissen Körper enthalten auf 18 Aeq. Kohlenstoff 1 Aeq. Stickstoff. Durch Erhitzen mit saurem Ammoniumsulfit wird das Aesculetin auch leicht zersetzt; die gelbliche Lösung oxydirt sich rasch an der Luft, besonders bei Zusatz von freiem Alkali; bei Zusatz von freiem Ammoniak färbt sich die Lösung erst blutroth, dann dunkelblau; diese Lösung wird nun durch Barytsalze oder Bleisalze dunkelviolett oder blau gefällt; wird der Bleiniederschlag in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so entsteht eine grüne Lösung, welche sich an der Luft wieder roth färbt und dann beim Abdampfen einen rothen dem Carthamin ähnlichen Rückstand giebt, welcher mit Basen blaue Verbindungen bildet (Rochleder).

Mit Chloracetyl erwärmt giebt Aesculetin das Triacetylaesculetin: $C_{18}H_3(C_4H_3O_2)_3O_8$, weisse Krystallnadeln, die sich in kochendem Wasser, in Weingeist und in Aether lösen.

Das Aesculetin zeigt schwach saure Eigenschaften; es löst sich ohne Zersetzung mit goldgelber Farbe in reinen und kohlensauren Alkalien leichter als in Wasser; es löst sich in wässerigem Ammoniak beim Sieden leicht, beim Erkalten scheiden sich citrongelbe Blättchen des Ammoniaksalzes ab, welche an der Luft in kurzer Zeit alles Ammoniak verlieren; Wasser, welches nur Spuren Kalk enthält, färbt das Aesculetin gelb. Bis jetzt konnten bestimmte Verbindungen der Alkalien mit Aesculetin nicht erhalten werden. Eine Verbindung mit Blei, $2\,PbO, C_{18}H_4O_6$, wird durch Fällung mit Bleizucker in weingeistiger Lösung als ein citrongelber Niederschlag erhalten. Beim Fällen in wässeriger Lösung wird ein hellgelber gelatinöser Niederschlag, $2\,PbO, C_{18}H_4O_6 + 4\,HO$, erhalten, der sich beim längern Auswaschen unter Verlust von Bleioxyd zersetzt.

Aesculetinhydrat

nennt Rochleder einen Körper $C_{36}H_{13}O_{17}$, der in der Rosskastanienrinde in grösserer Menge enthalten ist [1]) als Aesculetin, es ist isomer mit Daphnetin, aber nicht damit identisch; es wird durch Wasserentziehung in Aesculetin übergeführt.

Das Aesculetinhydrat bildet farblose Krystallkörner, ist weniger löslich in Wasser als Aesculetin; die Lösung zeigt deutliche Fluorescenz; es sublimirt bei 203⁰, schmilzt über 250⁰, und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Wird es im Kohlesäurestrom auf 200⁰ erhitzt, oder in einem Gemenge von heissem absolutem Alkohol mit concentrirter Salzsäure, oder auch in heisser concentrirter Salzsäure gelöst, so krystallisirt beim Erkalten Aesculetin; den gleichen Körper fällt Wasser aus seiner Lösung in concentrirter Schwefelsäure, sowie Essigsäure aus der Lösung in Ammoniak. Das Aesculetinhydrat reducirt Silbersalz und die alkalische Kupferlösung;

[1]) Rochleder, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 90, S. 438; Jahresber. 1863. S. 590.

Digitized by Google

seine Lösung in saurem Ammoniumsulfit wird auf Zusatz von Ammoniak nicht blau. Es löst sich in Alkalien mit gelber Farbe; seine wässerige Lösung wird durch Barytwasser wie durch Bleizuckerlösung gelb gefällt.

Argyraescin.

Ein Glucosid, welches sich nach Rochleder in geringer Menge in den Kotyledonen der Samen reifer Kastanien [1]), etwas mehr in den ausgewachsenen aber noch unreifen Samen findet. — Zusammensetzung, bei 130° getrocknet $C_{108}H_{86}O_{48}$, bei 100° getrocknet $C_{108}H_{87}O_{49}$. Dieser Körper scheidet sich beim Verdunsten aus wasserhaltendem Weingeist in mikroskopischen Nadeln ab, die nach dem Eintrocknen auf dem Filter eine silberglänzende Haut bilden; beim Verdunsten der Lösung in Wasser oder in absolutem Weingeist bleibt es als amorphe durchsichtige Masse zurück; aus der weingeistigen Lösung wird es durch Aether als weisse schleimige Substanz gefällt. Die farblose wässerige Lösung schäumt stark, sie wird durch Säuren nicht gefällt. Das Argyraescin löst sich auch in mässig starker Essigsäure, leichter in verdünntem Alkali. Es wird aus dem weingeistigen mit Wasser vermischten Extract durch Bleiessig gefällt; wird der Niederschlag mit Weingeist behandelt, und der lösliche Theil mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so krystallisirt beim Abdampfen Argyraescin aus. Es schmilzt bei höherer Temperatur und zersetzt sich unter Verbreitung eines weihrauchartigen Geruchs. Durch längere Einwirkung von Säuren oder Basen wird es in verschiedener Weise zersetzt. Die Lösung von Argyraescin in concentrirter Schwefelsäure ist goldgelb, auf Zusatz von wenig Wasser wird sie blutroth, bei Zusatz von mehr Wasser scheiden sich graugrüne Flocken ab. Beim Erhitzen mit wässerigen Säuren zerfällt es in Argyraescetin und Zucker:

$$C_{108}H_{86}O_{48} + = C_{84}H_{62}O_{24} + 2\,C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Das Argyraescetin, $C_{84}H_{62}O_{24}$, scheidet sich aus der sauren Lösung auf Zusatz von Wasser in gelblichen Flocken ab, die durch Lösen in Alkohol und fractionirte Fällung mit Wasser rein erhalten werden. Es ist nach dem Trocknen ein amorpher weisser Körper, der in der Hitze harzartig schmilzt und durch höhere Temperatur zersetzt wird.

Das Agyraescin löst sich in Kalilauge, die farblose Lösung wird beim Erwärmen zuerst gallertartig, nach einiger Zeit wieder dünnflüssig; bei kürzerer Einwirkung und schwächerer Lauge entsteht hier zuerst unter Abscheidung von 1 Aeq. Propionsäure eine Säure $C_{102}H_{82}O_{46}$, die auch schon in den Kotyledonen enthalten sein soll, deren in Alkohol unlösliches Kalisalz weisse seideglänzende Krystalle bildet; durch doppelte Zersetzung wird daraus ein Barytsalz: $4\,BaO\,.\,C_{102}H_{86}O_{50}$ erhalten. Bei kürzerer Einwirkung von Kalilauge entsteht unter Abscheidung eines zweiten Aequivalentes Propionsäure die Aescinsäure: $C_{96}H_{80}O_{46}$.

[1]) Rochleder, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 87, S. 3; Jahresber. 1862. S. 489.

Digitized by Google

Aphrodaescin.

Ein Körper [1]), welcher in dem weingeistigen Extract der Kastanien in grösserer Menge als Argyraescin enthalten ist; von Fremy [2]) früher für Saponin gehalten. Zusammensetzung: $C_{104}H_{84}O_{46}$. Das Aphrodaescin ist ein farbloser amorpher Körper, dessen Staub heftiges Niesen erregt; es ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, die wässerige Lösung schäumt sehr stark.

Zur Darstellung dieses Körpers wird das weingeistige Extract der Samen mit Bleizucker, und das Filtrat mit Bleiessig gefällt, der in Weingeist unlösliche Theil des letzteren Niederschlags wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt; durch Zusatz von krystallisirtem Baryt fällt Aphrodaescin-Baryt nieder, der durch verdünnte Salzsäure zersetzt wird; die Barytverbindung des Aphrodaescins ist $BaO . C_{104}H_{83}O_{45} + 3\,HO$. Durch Erhitzen mit wässerigem Kali zerfällt dieses Aphrodaescin in Aescinsäure und Buttersäure:

$$\underbrace{C_{104}H_{84}O_{46}}_{\text{Aphrodaescin}} + 4\,HO = \underbrace{C_{96}H_{80}O_{46}}_{\text{Aescinsäure}} + \underbrace{C_8H_8O_4}_{\text{Buttersäure}}$$

Aescinsäure.

Dieses Glucosid findet sich in kleiner Menge fertig gebildet in dem Samen der Kastanien [3]), es bildet sich beim Zersetzen von Argyraescin unter Abscheidung von Propionsäure oder aus Aphrodaescin neben Buttersäure. — Zusammensetzung: $C_{96}H_{80}O_{46}$. Diese Säure ist meistens eine amorphe farblose leicht zerreibliche Masse, welche sich durch Kochen mit starkem Weingeist in ein krystallinisches Pulver verwandelt. Sie ist löslich in Weingeist, und wird aus dieser Lösung durch Wasser wie durch Aether als gelatinöse Masse gefällt. Sie bildet mit Kali seideglänzende in Wasser schwerlösliche Krystalle: $KO . C_{96}H_{79}O_{45}$ (bei 110° im Vacuum getrocknet). Das äscinsaure Blei ist ein weisser amorpher Körper.

Durch Erhitzen mit wässeriger Salzsäure spaltet sich die Aescinsäure in Telaescin und Zucker:

$$\underbrace{C_{96}H_{80}O_{46}}_{\text{Aescinsäure}} + 6\,HO = \underbrace{C_{72}H_{62}O_{28}}_{\text{Telaescin}} + \underbrace{2\,C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker}}$$

Telaescin erhält man auch durch Zersetzung von Argyraescin oder Aphrodaescin mittelst wässeriger Säuren. Bei Gegenwart von Alkohol bilden sich bei Zerlegung der genannten Körper durch Säuren neben Zucker und Mannitan (?) verschiedene dem Chinovabitter ähnliche Substanzen.

---

[1]) Rochleder, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 87, S. 12; Jahresber. 1862. S. 491.
[2]) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 15, S. 188.
[3]) Rochleder, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 87, S. 16; Jahresber. 1862. S. 491.

Digitized by Google

Wird die siedende alkoholische Lösung von Aescinsäure und Telaescin mit Salzsäuregas behandelt, so färbt sie sich blutroth, und Wasser fällt dann Aescigenin: $C_{48} H_{38} O_8$; ein weisses undeutlich krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich auf Zusatz von Wasser mit rother Farbe. Es löst sich in Essigsäurechlorid und giebt beim Abdampfen eine amorphe Acetylverbindung: $C_{56} H_{44} O_{14}$ ($= C_{48} H_{38} O_8 + 2 C_4 H_3 O_3$).

Quercitrin.

Quercitrinsäure. Quercimelin. Ein in der Rinde von *Quercus tinctoria* enthaltenes Glucosid. Es scheint, dass in dieser Rinde aber verschiedene in den Eigenschaften ähnliche Glucoside vorkommen, die man bis jetzt alle als Quercitrin bezeichnet. Das Quercitrin ist zuerst von Bolley untersucht, später von Stein, von Zwenger und Droncke, und von Hlasiwetz und Pfaundler [1]). Das Morindin (aus der Wurzel von *Morinda citrifolia*), das Rhamnin (aus den Gelbbeeren) und das Thujin (aus dem grünen Theile der *Thuja occidentalis*) sind dem Quercitrin sehr ähnlich und vielleicht damit identisch. Nach Rochleder findet sich Quercitrin auch in den Blüthen der Rosskastanie; nach Hlasiwetz in den chinesischen Theeblättern; nach Wagner verhält sich der gelbe Farbstoff von Hopfen ähnlich wie Quercitrin. — Die Zusammensetzung des Quercitrins war von Bolley $C_{18} H_9 O_{10}$ angegeben; nach Rigaud ist sie $C_{36} H_{20} O_{21}$; nach Stein $C_{18} H_{10} O_{10}$; nach Zwenger und Droncke $C_{38} H_{24} O_{26}$; Hlasiwetz gab die Formel $C_{70} H_{38} O_{42}$; Hlasiwetz und Pfaundler $C_{66} H_{36} O_{40}$; das getrocknete Quercitrin ist nach Zwenger und Droncke $C_{38} H_{18} O_{20}$, nach Hlasiwetz $C_{66} H_{30} O_{34}$.

Das Quercitrin bildet gelbe mikroskopische tafelförmige Krystalle, die zerrieben ein hellcitrongelbes Pulver geben, sie sind geruchlos, von schwach bitterem Geschmack, lösen sich schwer in kaltem (in 2485 Thle.) und auch wenig in kochendem Wasser (in 143 Thln. nach Stein, in

---

[1]) Bolley, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 37, S. 101; Bd. 62, S. 136; Bd. 115, S. 54. Jahresber. 1861, S. 708; 1864, S. 564. Schweiz. polyt. Zeitschr. Bd. 9, S. 22. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 91, S. 238. — Rigaud, Annal. d. chim. et de phys. [3] Bd. 42, S. 244; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 90, S. 285. Jahresber. 1854. S. 615. — Wurtz, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 42, S. 244. — Hlasiwetz, Wien. Akad. Ber. Bd. 17, S. 375; Bd. 36, S. 401. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 96, S. 123; Bd. 112, S. 96; Bd. 115, S. 44; Bd. 124, S. 358; Bd. 127, S. 362; Bd. 142, S. 234. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 67, S. 97; Bd. 78, S. 257; Bd. 90, S. 452; Bd. 94, S. 96. Jahresber. 1855, S. 698; 1859, S. 524; 1863, S. 585. — Stein: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 85, S. 351; Bd. 88, S. 280. Jahresber. 1862, S. 499. — Rochleder, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 77, S. 34; Bd. 87, S. 35, Jahresber. 1859, S. 522. — Zwenger und Droncke, Annal. d. Chem. u. Pharm. Suppl. Bd. 1, S. 266; Bd. 123, S. 153. Jahresber. 1861, S. 762; 1862, S. 498; 1864, S. 762 und 775.

Digitized by Google

125 Thln. nach **Rigaud**); sie sind in 4 Thln. kochendem und in 23 Thln. kaltem Weingeist löslich, Wasser fällt die Lösung. Aether löst das Quercitrin kaum.

Zur Darstellung des Glucosids wird die gepulverte Rinde im Verdrängungsapparat mit 6 Thln. Alkohol von 0,84 spec. Gewicht ausgezogen und daraus durch Hausenblase zunächst die Gerbsäure gefällt; das Filtrat wird nach Zusatz von Wasser verdampft, wobei sich zuerst braune Harztropfen abscheiden, später beim Stehen Quercitrin krystallisirt. Oder man kocht die Rinde mit Alkohol aus, verdampft diesen, und fällt den Rückstand nach Zusatz von Essigsäure mit Bleizucker aus, worauf das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und abgedampft wird. Auch durch Auskochen mit Wasser, Verdampfen der Abkochung zum Krystallisiren wird unreines Quercitrin erhalten. Um es zu reinigen, wird es in Weingeist gelöst und nach Zusatz von Wasser zum Krystallisiren verdampft.

Quercitrin wird über 200^0 zersetzt, wobei etwas Quercetin sublimirt; seine Lösung färbt sich an der Luft; mit Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure giebt es Ameisensäure; es reducirt Silbersalz und Goldchlorid schon in der Kälte; alkalische Kupferlösung erst bei längerem Kochen; Salpetersäure verwandelt es beim Kochen in Oxalsäure; verdünnte Mineralsäuren spalten es beim Erwärmen in Quercetin und Zucker; Essigsäure bewirkt diese Zerlegung nicht; auch Emulsin zerlegt es nicht. Der Process der Spaltung wird von den verschiedenen Chemikern sehr verschieden angegeben:

Quercitrin Quercetin

1) $C_{36}H_{20}O_{21} + 4\,HO = C_{24}H_9O_{10} + C_{12}H_{15}O_{15}$ (**Rigaud**)

2) $C_{38}H_{18}O_{20} + 7\,HO = C_{26}H_{10}O_{12} + C_{12}H_{15}O_{15}$ (**Zwenger, Droncke**)

3) $C_{58}H_{30}O_{34} - 2\,HO = C_{46}H_{16}O_{20} + C_{12}H_{12}O_{12}$ (**Hlasiwetz**)

4) $C_{70}H_{26}O_{40} + 4\,HO = C_{46}H_{16}O_{20} + 2\,.\,C_{12}H_{12}O_{12}$ (**Hlasiwetz**)

5) $C_{66}H_{30}O_{34} = C_{54}H_{18}O_{24} + C_{12}H_{12}O_{10}$ (**Hlasiwetz** und **Pfaundler** erhielten neben Quercetin den dem Dulcite isomeren Isodulcit.

Nach der Formel 1) berechnet sich 60,8 Proc. Quercetin; nach 2) 64,5 Proc., nach 4) 58,2 Proc. Quercetin; **Rigaud** erhielt 61,4 Proc., **Stein** 62,9 Quercetin, was annähernd zu diesen Formeln passt. Nach einer früheren Mittheilung fand **Hlasiwetz** 27,9 Proc. Zucker, was der Formel 3) (berechnet 27,7) ziemlich entspricht; nach den neuesten Untersuchungen erhielt er 25,1 (berechnet 23,5 Proc.) Isodulcit.

Das Quercitrin löst sich leicht in wässerigen Alkalien; die Lösung in Barytwasser wird durch Kohlensäure nicht zersetzt; die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft rasch dunkel, Bleizucker und Bleiessig geben in der wässerigen und weingeistigen Lösung gelbe Niederschläge, die sich in Essigsäure lösen.

Digitized by Google

Quercetin.

Meletin, Rhamnetin, Fisetin. Dieser von Rigaud entdeckte Körper findet sich nach Bolley fertig gebildet in den Gelbbeeren und in dem Fisetholz; es bildet sich durch Zersetzung des Quercitrins, des Robinins, des Rutins und Rhamnins. Quercetin wird nach Rochleder auch aus den Blüthen und den reifen Samen der Rosskastanien erhalten, nach Bolley aus den Beeren von *Hippophae rhamnoides*; nach Stein aus den Blüthen von *Cornus mascula*. — Zusammensetzung nach Rigaud: $C_{24}H_9O_{10}$; nach Wurtz $C_{26}H_{10}O_{12}$; nach Hlasiwetz $C_{46}H_{16}O_{20}$; nach Hlasiwetz und Pfaundler $C_{54}H_{18}O_{24}$.

Das Quercetin bildet kleine gelbe Nadeln, oder ein citrongelbes Pulver; es ist geruchlos, schmeckt herbe, nach Stein bitter wie Chinin; es löst sich kaum in kaltem, und selbst wenig in kochendem Wasser, leichter in Weingeist, beim Sieden ziemlich leicht auch in wässerigem Weingeist, weniger leicht in Aether; es löst sich ferner in warmer Essigsäure, scheidet sich aber beim Erkalten fast vollständig wieder ab. Seine Lösung färbt Leinwand lebhaft gelb.

Das Quercetin wird durch Kochen von Quercitrin, Rutin oder Robinin (Thujin und Rhamnin?) mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt, es scheidet sich beim Erkalten nach längerem Stehen nahezu vollständig ab.

Es verliert bei 120° langsam Krystallwasser (7 bis 10 Proc.), und färbt sich dabei zuweilen grünlich, es schmilzt rasch erhitzt über 250°, und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; beim langsamen Erhitzen wird ein grosser Theil zersetzt, ein Theil sublimirt unzersetzt.

Das Quercetin wird auch durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, und selbst mit concentrirter Salzsäure nur wenig verändert; Salpetersäure wirkt schon in der Kälte ein, beim Erhitzen bildet sich Oxalsäure; es reducirt Silberlösung leicht in der Kälte, Goldchlorid oder alkalische Kupferlösung sogleich in der Wärme.

In einer ammoniakalischen Lösung verwandelt sich das Quercetin langsam in Quercetinamid; welches auch bei 12stündigem Erhitzen der Lösung auf 150° entsteht; es ist eine amorphe braune Masse von nicht bestimmter Zusammensetzung, die sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist oder Aether, so wie in Salzsäure oder wässerigem Ammoniak löst.

Wird Quercetin mit starker Kalilauge gekocht, oder mit 3 Thln. Kalihydrat mässig erhitzt, so entsteht Phloroglucin und Quercetinsäure nebst geringer Menge einer nach dem Sättigen mit Salzsäure sich in grünlichgelben Flocken ausscheidenden Substanz, die durch Umkrystallisiren in glänzenden Schuppen erhalten wird; dieser Körper, Paradiscetin [1]), hat grosse Aehnlichkeit mit dem Quercetin, und giebt beim weiteren Zersetzen die gleichen Producte, hat aber die Zusammensetzung

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 94, S. 91.

Digitized by Google

$C_{30}H_{10}O_{12}$. — Beim starken Erhitzen des Quercetins mit Kalihydrat entsteht durch weitere Zersetzung Quercimerinsäure und zuletzt Protocatechusäure. Bei Einwirkung von Natriumamalgam in alkalischer Lösung auf Quercetin entstehen neben Phloroglucin zwei krystallisirbare durch Bleizucker fällbare Körper, ein ziemlich schwierig löslicher Körper $C_{26}H_{12}O_{10}$, und eine leichter lösliche Säure $C_{14}H_8O_6$; bei längerer Einwirkung von Natriumamalgam verwandelt sich der schwerer lösliche Körper in den leichter löslichen, und dieser endlich in Phloroglucin und Protocatechusäure. In saurer Lösung verwandelt Natriumamalgam die alkoholische Lösung von Quercetin in einem rothen durch Alkalien grün werdenden Körper, Paracarthamin von Stein, der leicht wieder in Quercetin zurückgeführt wird.

Das Quercetin löst sich leicht in alkalischen Flüssigkeiten mit goldgelber Farbe. Aus einer concentrirten Lösung von 1 Thl. Quercetin mit 3 Thln. kohlensaurem Kali oder 5 Thln. kohlensaurem Natron in Wasser krystallisiren die Verbindungen: $2KO.C_{54}H_{18}O_{24}$, und $2NaO.C_{54}H_{18}O_{24}$. Mit Eisenchlorid färbt Quercetin sich dunkelgrün, beim Erwärmen dunkelroth; die weingeistige Lösung wird durch Bleizuckerlösung ziegelroth gefällt, der Niederschlag hat nach dem Auswaschen eine veränderliche Zusammensetzung. Beim längeren Kochen einer alkoholischen Lösung von Quercetin unter Zusatz von Zink und etwas Salzsäure bildet sich $4ZnO.C_{54}H_{18}O_{12} + 4HO$ als ein dunkelgelber krystallinischer Niederschlag, der selbst im siedenden Wasser und Alkohol so gut wie unlöslich ist.

Quercetinsäure[1]), entsteht aus Quercetin neben Phloroglucin bei vorsichtigem Schmelzen mit Kali; wird die Schmelze zuerst mit Weingeist und Aether ausgezogen, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Bleisalz gefällt, der Niederschlag dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so krystallisirt nach dem Abdampfen die Säure in seideglänzenden Nadeln $C_{30}H_{10}O_{14} + 6HO$ (nach früherer Angabe $C_{34}H_{12}O_{16} + 7HO$); sie löst sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, in Weingeist oder Aether. Bei 100° getrocknet sind die Krystalle wasserfrei, bei höherer Temperatur sublimirt ein Theil der Säure unzersetzt; die wässerige Lösung färbt sich an der Luft gelb, die alkalische später intensiv roth, so dass 0,001 Gm. Quercetinsäure noch 10 Liter Flüssigkeit deutlich roth färbt. Mit Chloracetyl in einem zugeschmolzenen Rohre erhitzt, bildet sich eine weisse Acetylverbindung $C_{42}H_{16}O_{20}$, d. i. $C_{30}H_7(C_4H_3O_2)_3O_{14}$, welche in Wasser unlöslich, in Weingeist leicht löslich ist.

Beim weiteren Erhitzen mit Kalihydrat zersetzt sich die Quercetinsäure unter Aufnahme von Wasser und Sauerstoff in Quercimerinsäure[1]) ($C_{16}H_6O_{10}$) und Protocatechusäure ($C_{14}H_6O_8$); die erstere bildet farblose

---

[1]) Hlasiwetz, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 112, S. 96; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 94, S. 80. — Pfaundler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 119, S. 213.

Digitized by Google

Krystallkörner, die sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen; ihre Lösung färbt Eisenchlorid dunkelblau, reducirt Silbersalze und die alkalische Kupferlösung; in alkalischer Lösung färbt sie sich schnell roth und fällt die Bleisalze weiss. Beim Schmelzen mit Kalihydrat verwandeln sie sich unter Aufnahme von Sauerstoff in Protocatechusäure und Kohlensäure.

Rutin.

Rutinsäure. Phytomelin oder Melin. Ein in der Gartenraute und den Cappern, besonders auch in den chinesischen Gelbbeeren vorkommendes Glucosid, von Weiss zuerst dargestellt, dann von Bornträger, von Rochleder und Hlasiwetz, hauptsächlich von Stein, zuletzt von Zwenger und Droncke untersucht; es ward früher für identisch mit Quercitrin gehalten; andererseits hat der gelbe Farbstoff des Safflors und der im Stroh von Buchweizen enthaltene Körper grosse Aehnlichkeit mit Rutin. — Zusammensetzung: Nach Bornträger ist das bei 100° getrocknete Rutin $C_{12}H_8O_8$; nach Stein $C_{18}H_{12}O_{12}$; nach Zwenger und Droncke ist das krystallisirte Rutin $C_{50}H_{28}O_{30} + 4HO$.

Das Atomgewicht ist jedenfalls höher als von Bornträger und Stein annehmen; zur Feststellung der Formel gehört auch die nähere Untersuchung des bei der Spaltung sich ergebenden Zuckers, ob es ein Kohlehydrat ist oder nicht.

Das Rutin bildet hellgelbe schwach seideglänzende Krystallnadeln, ist geruchlos, zeigt einen schwachen Geschmack, löst sich kaum in kaltem und nur schwierig in kochendem Wasser (in 185 Thle. nach Stein), dagegen leicht in kochendem wässerigen Alkohol, krystallisirt aber erst wieder nach dem Verdunsten; in Aether löst es sich selbst nicht beim Sieden.

Das Rutin kann aus der Gartenraute, aus den eingemachten Cappern des Handels oder aus den chinesischen Gelbbeeren dargestellt werden, am reichlichsten wird es aus den letzteren erhalten.

Zur Darstellung von Rutin aus *Ruta graveolens* wird die getrocknete Pflanze mit Essig ausgekocht; aus dem Filtrat scheidet sich unreines Rutin aber erst nach mehreren Wochen ab; es wird durch Umkrystallisiren zuerst aus verdünnter Essigsäure, dann aus Weingeist gereinigt. Aus der Waifa oder chinesischen Gelbbeere, den unentwickelten Blüthenknospen von *Sophora japonica*, wird durch Auskochen mit 80procentigem Weingeist und Abdampfen unreines Rutin erhalten und durch Abwaschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Weingeist gereinigt. Durch fractionirte Fällung der weingeistigen Lösung mit Bleioxyd wird zuerst unreines, später reines Rutin-Bleioxyd gefällt, welches dann durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Das krystallisirte Rutin bei 100° getrocknet ist $C_{50}H_{28}O_{30} + 4HO$; erst nach dem Trocknen bei 150° ist es wasserfrei; bei 180° schmilzt es

Digitized by Google

und erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen Masse; bei höherer Temperatur wird es zersetzt. Das Rutin giebt mit Salpetersäure erhitzt Oxalsäure; in alkalischer Lösung oxydirt es sich leicht in der Luft; es reducirt Silber- und Goldlösung, aber nicht die alkalische Kupferlösung; durch Kochen mit verdünnten Säuren besonders rasch in weingeistiger Lösung wird es zerlegt in Quercetin und einen unkrystallisirbaren nicht gährungsfähigen Zucker, der alkalische Kupferlösung schon in der Kälte reducirt. Nach Zwenger ist die Zersetzung folgende [1]):

$$C_{50}H_{32}O_{34} + 2HO = C_{26}H_{10}O_{12} + C_{24}H_{24}O_{24}.$$

Auch Ameisensäure und Essigsäure bewirken schon eine theilweise Zersetzung des Rutins. — Natriumamalgam verwandelt das gelöste Rutin in Paracarthamnin, einen rothen Körper, der durch Basen grün, durch Säuren wieder roth gefärbt wird. — Rutin löst sich in wässerigen Alkalien und Erdalkalien mit gelber Farbe, Säuren scheiden es unverändert ab; es zersetzt kohlensaures Natron unter Entwickelung der Kohlensäure. Es färbt Eisenchlorid dunkelgrün. Aus weingeistiger Lösung fällt Bleizucker die Rutin-Verbindung: $4PbO . C_{50}H_{28}O_{30}$.

Das Rutin soll mit Alaunsalz sich zum Färben von Thierwolle und Seide eignen, weniger für Baumwolle [2]).

Robinin.

In der Blüthe von *Robinia pseudacacia* von Zwenger und Droncke [3]) entdecktes Glucosid. — Zusammensetzung: $C_{50}H_{30}O_{32} + 11HO$. Dieser in seiner Zusammensetzung den Rutin sich anreihende Körper krystallisirt in feinen strohgelben schwach glänzenden Nadeln, die sich leicht in kochendem Wasser oder wasserhaltendem Weingeist, nicht in Aether lösen.

Das Robinin wird aus den frischen Blüthen der Acacie durch Auskochen erhalten, die Abkochung wird zum Syrup abgedampft, dieser mit Weingeist ausgekocht, und das Filtrat nach dem Eindampfen krystallisirt; die Krystallmasse wird ausgepresst und mit kaltem Weingeist abgewaschen, und nach dem Lösen im siedenden Wasser mit Bleizucker versetzt; aus dem Filtrat wird dann durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen zur Krystallisation und Umkrystallisiren aus siedendem Wasser reines Robinin erhalten.

Die Krystalle verlieren bei 100° alles Wasser; das trockene Robinin schmilzt bei 195°; die gelbe Flüssigkeit giebt beim Erkalten eine

---

[1]) Nach dieser Formel berechnet sich aus 100 Thln. Rutin 43,3 Quercetin; Zwenger und Droncke erhielten 42 Proc. des Rutins an Quercetin, Hlasiwetz 58 Proc., Stein 53 bis 60 Proc.

[2]) v. Kurrer, Dingler's polyt. Journ. Bd. 129, S. 219.

[3]) Zwenger und Droncke, Annal. d. Chem. u. Pharm. Suppl. Bd. 1, S. 257. Jahresber. 1861, S. 774.

Digitized by Google

amorphe Masse; bei der trockenen Destillation wird sie zersetzt, es bildet sich dabei etwas Quercetin. Salpetersäure oxydirt das Robinin zu Oxalsäure; es reducirt Silbersalz langsam, alkalische Kupferlösung und Chlorgold beim Erhitzen rasch. Verdünnte Mineralsäuren zerlegen es beim Erhitzen in Quercetin und Zucker. $C_{50}H_{30}O_{32} + 4\,HO = C_{26}H_{10}O_{12} + C_{24}H_{24}O_{24}$.

Der Robinzucker, $C_{12}H_{12}O_{12}$, ist ein Syrup, welcher weinsaures Kupferoxyd-Kali in der Kälte reducirt, aber nicht gährungsfähig ist; mit Salpetersäure gekocht, bildet er hauptsächlich Pikrinsäure und nur wenig Oxalsäure.

Robinin wird durch Emulsin nicht zersetzt. Es löst sich in wässerigen Alkalien mit gelber Farbe; die ammoniakalische Lösung bräunt sich an der Luft. Die wässerige Lösung von Robinin wird durch Bleiessig gelb gefällt, nicht durch Bleizucker.

Fraxin.

Paviin. Ein in der Rinde von *Fraxinus excelsior* und von *Aesculus hippocastanum* vorkommendes Glucosid, die Ursache der Fluorescenz der Abkochung der Rinden. Von Salm-Horstmar entdeckt; von ihm, von Stokes und von Rochleder untersucht[1]. — Zusammensetzung (bei 100° getrocknet) nach Rochleder: $C_{54}H_{31}O_{35}$, nach einer späteren Angabe: $C_{64}H_{37}O_{41}$; das bei höherer Temperatur getrocknete Glucosid ist $C_{54}H_{30}O_{34}$ und $C_{64}H_{36}O_{40}$, oder vielleicht $C_{32}H_{18}O_{20}$. Nach der ersten Formel soll das Fraxin 57, nach der letzten 48 Proc. Zucker geben; Rochleder erhielt bei nicht ganz reiner Substanz 54 Proc. Zucker; dagegen giebt er später an, 55,2 Proc. Fraxetin erhalten zu haben, was mit der Formel $C_{32}H_{18}O_{20}$ stimmt, woraus sich 55,5 Proc. berechnen.

Das reine Fraxin krystallisirt aus Weingeist in farblosen Krystallnadeln, es ist geruchlos, schmeckt schwach bitter, löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser oder Weingeist, in Aether ist es unlöslich. Die Lösungen zeigen bläulich grüne Fluorescenz, besonders bei Zusatz von etwas Alkali, Säuren machen die Erscheinung verschwinden. Die Abkochung der zur Blüthezeit gesammelten Rinde von Fraxinus excelsior wird zuerst mit Bleizucker, das Filtrat dann mit Bleiessig gefällt, und der Niederschlag nach dem Abwaschen in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt; aus dem zur Syrupdicke eingedampften Filtrat krystallisirt Fraxinin, das durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Aus der Rosskastanienrinde stellt man Fraxin dar, indem man sie

[1] Salm-Horstmar, Pogg. Annalen. Bd. 97, S. 637; Bd. 100, S. 607; Bd. 107, S. 327. Rochleder, Ebend. Bd. 107, S. 331; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 78, S. 360; Bd. 80, S. 173; Bd. 90, S. 433; Chem. Centralb. 1860. S. 481; 1864. S. 481; Jahresber. 1860. S. 556; 1863. S. 588. Stokes, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 79, S. 115; Jahresber. 1859. S. 578; Chem. Soc. Quart. Journ. Bd. 11, S. 17; Bd. 12, S. 126.

Digitized by Google

mit starkem Alkohol auszieht, die Lösung mit weingeistigem Bleizucker fällt, den Niederschlag mit verdünnter Essigsäure behandelt, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat eindampft; die Krystalle werden mit wenig eiskaltem Wasser abgewaschen und umkrystallisirt.

Das trockne Fraxin schmilzt bei 190°; es ist nach dem Erkalten eine gelbliche amorphe Masse; bei höherer Temperatur zersetzt es sich unter Wasserverlust, der rothe amorphe Rückstand enthält nun Fraxetin; beim Erwärmen mit verdünnter Säure entsteht der gleiche Körper neben Zucker:

$$\begin{array}{lll} \text{Fraxin} & & \text{Fraxetin} \\ C_{54}H_{30}O_{34} + 6\,HO & = & C_{30}H_{12}O_{16} + 2\,C_{12}H_{12}O_{12} \\ C_{32}H_{18}O_{20} + 2\,HO & = & C_{20}H_{8}O_{10} + C_{12}H_{12}O_{12}. \end{array}$$

Fraxetin.

Fraxetinsäure, Paviëtin [1]). Spaltungsproduct des Fraxins. Zusammensetzung: $C_{30}H_{12}O_{16}$ oder vielleicht $C_{20}H_{8}O_{10}$. Das krystallisirte Fraxetin $C_{20}H_{8}O_{10} + HO$, aus der Fraxinusrinde dargestellt, ist weiss, das aus der Kastanienrinde dargestellte gelb; wird das letztere sublimirt, so ist es auch farblos (Rochleder); es ist geruchlos, schmeckt schwach herbe, reagirt schwach sauer, löst sich in 10000 kaltem oder 33 kochendem Wasser, etwas leichter in Weingeist, auch in warmem Aether; es sublimirt bei 200° und bildet eine farblose wollige Krystallmasse, es schmilzt bei 230° ohne sich zu bräunen, und erstarrt krystallinisch; es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe; mit concentrirter Salpetersäure giebt es eine rothe Lösung, die bald farblos wird. Fraxetin färbt Eisenoxydsalze und reducirt essigsaures Silber. Es färbt sich mit reinen und kohlensauren Alkalien gelb, mit Barythydrat roth; mit essigsaurem Baryt gelb, beim Verdunsten wird letztere Lösung grün; es fällt Cadmium- und Bleiacetat gelb.

Daphnin.

Dieser in der Rinde von *Daphne Mezereum* und *D. alpina* und zwar am reichlichsten zur Blüthezeit enthaltene Körper ward von Vauquelin [2]) dargestellt, von C. Gmelin und Bär [3]) näher untersucht, von Zwenger [4]) als Glucosid erkannt. — Zusammensetzung nach Zwenger $C_{62}H_{34}O_{38}$, und krystallisirt $C_{62}H_{34}O_{38} + 8\,HO$, nach Rochleder [5]) $C_{60}H_{34}O_{38}$, und

[1]) Literatur s. b. Fraxin.

[2]) Annales de chim. [1] Bd. 84, S. 174. — [3]) Schweigger, Bd. 35, S. 1. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 115, S. 1; Jahresber. 1860. S. 552. — [5]) Wien. Akad Bericht. Bd. 48, [2] S. 236; Chem. Centralbl. 1864, S. 481; Jahresber. 1863, S. 591.

Digitized by Google

nach ihm isomer mit Aesculin. Das Daphnin bildet farblose durchsichtige Krystallnadeln, schmeckt sehr bitter, löst sich in der Kälte wenig in Wasser, etwas leichter in Alkohol; beim Sieden löst es sich in beiden Flüssigkeiten leicht, in Aether ist es unlöslich. Um Daphnin darzustellen, wird der aus dem weingeistigen Extract der Rinde von *Daphne Mezereum* nach dem Ausziehen mit Aether bleibende Rückstand mit Wasser ausgekocht, und nach dem Absetzen des Harzes die Flüssigkeit mit Bleizucker gefällt; die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und das Filtrat eingedampft, und darauf durch Verdünnen mit Wasser Harz abgeschieden; diese Operationen werden einige Male wiederholt, endlich wird der Syrup wiederholt mit Aether geschüttelt, um ihm alles Harz zu entziehen, wonach aus der wässerigen Lösung das Daphnin bald krystallisirt; durch Umkrystallisiren aus Wasser wird es gereinigt.

Das krystallisirte Daphnin verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 200°, nach dem Erkalten krystallinisch erstarrend; etwas über den Schmelzpunkt erhitzt zersetzt es sich, wobei Daphnetin sublimirt. Es wird durch heisse Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt; es reducirt ammoniakalische Silberlösung und alkalische Kupferlösung beim Erhitzen; die reinen und kohlensauren Alkalien färben das gelöste Daphnin besonders rasch in der Wärme braunroth. Durch Kochen mit verdünnter Säure wird es in Daphnetin und Zucker zerlegt: $C_{62}H_{34}O_{38} + 4HO = C_{38}H_{14}O_{18} + 2C_{12}H_{12}O_{12}$. Beim Erwärmen mit Emulsin oder beim Stehen mit Hefe nach Zusatz von etwas Glucose wird es in ähnlicher Weise zerlegt.

Daphnetin.

Zersetzungsproduct des Daphnins[1]). — Zusammensetzung nach Zwenger $C_{38}H_{14}O_{18}$; nach Rochleder $C_{36}H_{13}O_{17}$, und demnach isomer mit dem Aesculetinhydrat (s. S. 103).

Das Daphnetin bildet farblose feine das Licht stark brechende Säulen; es schmeckt herbe, riecht beim Erwärmen angenehm, löst sich leicht in siedendem Wasser oder Weingeist, wenig in Aether. Es wird dargestellt durch Kochen von Daphnin mit verdünnter Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit gelb geworden ist; die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden nach dem Abfiltriren in warmem Wasser gelöst und mit Bleizucker gefällt, und der Niederschlag unter kochendem Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt; aus dem heissen Filtrat krystallisirt farbloses Daphnetin.

Es verliert, vorsichtig auf 220° erhitzt, wo es zu sublimiren beginnt, 1 Aeq. Wasser (und ist dann nach Rochleder isomer mit Aesculetin, $C_{36}H_{12}O_{16}$); es schmilzt über 250°; stärker erhitzt wird es theilweise

[1]) Literatur: Zwenger und Rochleder, vergl. bei Daphnin.

Digitized by Google

zersetzt. Es löst sich in heisser Salzsäure und in kalter Schwefelsäure ohne Zersetzung; reducirt leicht salpetersaures Silberoxyd und die alkalische Kupferlösung; es löst sich in reinen oder kohlensauren Alkalien mit gelber Farbe; durch wenig Eisenoxydsalz färbt es sich grün. Die wässerige Lösung von Daphnetin wird durch Bleizucker oder Bleiessig gelb gefällt, der Niederschlag $4 PbO . C_{38} H_{16} O_{14}$ ist zuweilen ein gelbes Pulver, das sich in Essigsäure löst.

Myronsäure.

Ein saures schwefelhaltendes Glucosid des schwarzen Senfsamens, von Bussy[1]) zuerst entdeckt, danach von Ludwig und Lange als Glucosid erkannt. — Zusammensetzung: $C_{20}H_{19}NS_4O_{20}$. Die Myronsäure kommt im Senfsamen als Kalisalz vor und lässt sich aus diesem durch Weinsäure abscheiden; sie zerfällt dabei sehr leicht und ist daher nicht weiter bekannt.

Das myronsaure Kali, $KO . C_{20} H_{18} NS_4 O_{19}$, krystallisirt in farblosen und geruchlosen seideglänzenden Nadeln von kühlend bitterlichem Geschmack, die sich leicht in Wasser lösen, in absolutem Alkohol kaum und in Aether nicht löslich sind.

Zur Darstellung des Salzes wird gepulverter schwarzer Senfsamen, um das darin enthaltene Ferment zu tödten, zuerst mit Weingeist zum Sieden erhitzt, dann abgepresst und der Rückstand nach dem Trocknen mit kaltem Wasser ausgezogen; dieser Auszug wird mit kohlensaurem Baryt versetzt, im Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 85procentigem Weingeist ausgekocht; aus dem Filtrat krystallisirt das myronsaure Kali.

Dieser Körper wird durch trockne Destillation zersetzt unter Entwickelung knoblauchartig riechender Dämpfe; verdünnte Schwefelsäure zersetzt das myronsaure Kali beim Kochen, die resultirende Flüssigkeit reducirt die alkalische Kupferlösung, wird aber durch Bierhefe nicht in Gährung versetzt. Bei Einwirkung von Barytwasser bildet sich Ammoniak und Bariumsulfat, der Hälfte des Schwefelgehalts der Myronsäure entsprechend; es entsteht aber kein Senföl, sondern dieses bleibt in Verbindung mit den Elementen des Zuckers.

Salpetersaures Silber giebt mit myronsaurem Kali einen weissen Niederschlag, $2 AgO . C_8 H_5 NS_4 O_6$, während Zucker in der Lösung bleibt; der Niederschlag enthält die Elemente von Allylrhodanür, $C_8 H_5 NS_2$, und Silbersulfat, $2 AgO . S_2 O_6$, und zerfällt beim Erwärmen leicht unter Bildung von Senföl; Schwefelwasserstoff zersetzt die Silberverbindung unter Abscheidung von Schwefelsilber in Cyanallyl, Schwefel und freie Schwefelsäure:

$$2 AgO . C_8 H_5 NS_4 O_6 + 2 HS = C_8 H_5 N + 2 AgS + 2 S + 2 HO . S_2 O_6.$$

---

[1]) Bussy, Journ. de pharm. 1840. Janv. 39. Ludwig u. Lange, Krit. Zeitschr. [3] S. 430 u. 577. Will u. Körner, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 125, S. 257; Jahresber. 1863, S. 495; Chem. Centralbl. 1864, S. 70.

Digitized by Google

In Berührung mit dem Ferment des Senfsamens, dem Myrosin (sieh Bd. I, S. 376), zerfällt das in Wasser gelöste myronsaure Kali schnell i Senföl, Glucose und saures Kaliumsulfat:

$$KO . C_{20}H_{18}NS_4O_{19} = C_8H_5NS_2 + C_{12}H_{12}O_{12} + KO . HO . S_2O_6.$$

Ein kleiner Theil des Rhodanallyls zersetzt sich weiter in Cyan allyl und Schwefel.

Der wässerige Auszug des weissen Senfs zerlegt das myronsaure Kal in gleicher Weise wie Myrosin; Bierhefe bringt keine Gährung hervor.

Zink und Salzsäure zersetzen das myronsaure Kali, es bildet sic reichlich Schwefelwasserstoff; Zucker, ein Ammoniaksalz und die Hälft des Schwefels, diese als Schwefelsäure, bleiben in Lösung.

Quecksilberoxydulnitrat giebt einen gelblichweissen Niederschlag, de beim Erwärmen Senföl entwickelt.

Die Myronsäure enthält daher drei Atomgruppen, $C_8H_5NS_2$, $C_{12}H_{12}O_1$ und $2\,HO . S_2O_6$; die Zersetzung erfolgt nun entweder so, dass alle dre sich von einander trennen, oder dass zwei noch vereinigt bleiben.

Convolvulin.

Rhodeoretin. Jalappin [1]). Der Bestandtheil der knolligen Jalap penwurzel (von *Convolvulus Schiedeanus*), von verschiedenen Chemiker besonders von Buchner und Herberger, später von Kayser, dann vo Mayer untersucht und von ihm als Glucosid erkannt.

Zusammensetzung: $C_{62}H_{50}O_{32}$.

Das Convolvulin ist eine farblose gummiartige, geruch- und ge schmacklose Masse, sehr wenig in Wasser, leichter in Essigsäure, nac allen Verhältnissen in Weingeist löslich, nicht löslich in Aether.

Um Convolvulin darzustellen, wird die mit Wasser ausgekochte Ja lappenwurzel gepulvert und mit Weingeist ausgezogen, die Lösung wir mit Wasser bis zur anfangenden Trübung versetzt, mit Knochenkohle be handelt und zur Trockne verdampft; das gelbliche Harz wird dann wie derholt mit Aether ausgezogen, der Rückstand in absolutem Weingeis gelöst und wieder mit Aether gefällt. Das feuchte Convolvulin wird be 100° schon weich, ganz trocken ist es bei 100° spröde und zerreiblich; e schmilzt bei 150° und zersetzt sich erst über dieser Temperatur. Es lös sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe unter Zersetzung Salpetersäure verwandelt es beim Erhitzen in Ipomsäure; in weingeisti ger Lösung wird es durch Salzsäuregas leicht zersetzt in Convolvulin und Zucker: $C_{62}H_{50}O_{32} + 11\,HO = C_{26}H_{25}O_7 + 3\,C_{12}H_{12}O_{12}$. Wäss rige Alkalien lösen es, wobei es unter Aufnahme von Wasser in Convo vulinsäure übergeht $= C_{62}H_{53}O_{35}$. Man erhält diese Säure am beste

[1]) Buchner und Herberger, Buchn. Repert. Bd. 37, S. 203; Sandroc Archiv d. Pharm. Bd. 64, S. 160. — Kayser, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 5 S. 81; W. Mayer, ebend. Bd. 83, S. 121; Bd. 92, S. 125; Bd. 95, S. 161.

Digitized by Google

durch Erhitzen von Convolvulin mit Barytwasser bis zum Sieden, Abscheiden des Baryts durch Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung.

Die Convolvulinsäure (Rhodeoretinsäure, Hydrorhodeoretin) ist eine weisse amorphe bitter schmeckende Masse, sie reagirt sauer, ist hygroskopisch, und löst sich in jedem Verhältnisse in Wasser oder Weingeist, nicht in Aether. Sie schmilzt über 100°, zersetzt sich schon bei 120°; sie giebt beim Kochen mit verdünnten Säuren oder bei Einwirkung von kalter concentrirter Salzsäure, sowie von Emulsin in der Wärme Convolvulinol und Zucker. Gegen concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure verhält sich die Convolvulinsäure wie Convolvulin.

Die Säure verbindet sich mit Basen; die Salze sind amorph, leicht in Wasser und meist auch in Weingeist löslich. Sie riechen, in Wasser gelöst, nach Quitten. Das neutrale Kalisalz hat die Zusammensetzung: $KO . C_{62} H_{52} O_{34}$; durch Fällen mit Bleiessig wird ein weisses basisches Salz, $3 PbO . C_{62} H_{50} O_{32}$, erhalten.

Convolvulinol.

Rhodeoretinol. Spaltungsproduct des Convolvulins und der Convolvulinsäure. — Zusammensetzung: $C_{26} H_{25} O_7$. Von Kayser und später von Mayer[1]) dargestellt.

Das Convolvulinol krystallisirt in weissen dünnen Nadeln, ist geruchlos, schmeckt kratzend bitter, löst sich schwer in reinem, etwas leichter in zuckerhaltendem Wasser, und leicht in Weingeist. Es wird erhalten durch Mischen einer mässig concentrirten wässerigen Lösung von Convolvulinsäure mit $^1/_2$ Volum rauchender Salzsäure und Stehenlassen, bis das Gemenge zu einem Krystallbrei erstarrt ist. Er schmilzt bei 39° und erstarrt bei 36° wieder krystallinisch; es verflüchtigt sich beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt; Salpetersäure verwandelt es in Ipomsäure[2]); in Berührung mit wässerigen Alkalien oder Erdalkalien geht es unter Abgabe von 1 At. Wasser in Convolvulinolsäure über, $C_{26} H_{24} O_6$; man erhält diese Säure leicht durch Einwirkung von Barytwasser, auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich die Convolvulinolsäure in farblosen Krystallen ab, die stark sauer sind, sich wenig in Wasser, leichter in Aether, reichlicher in Weingeist lösen; sie fühlen sich fettig an und schmelzen bei 42°; durch concentrirte Schwefelsäure wird sie roth gefärbt, Salpetersäure oxydirt sie zu Ipomsäure und Oxalsäure.

Die Convolvulinolsäure bildet mit Basen neutrale krystallisirbare Salze, $MO . C_{26} H_{23} O_5$; die Salze der Alkalien sind in Wasser und Weingeist leichter, die der Erdalkalien schwieriger löslich. Das Barytsalz,

---

[1]) Literatur s. unter Convolvulin.

[2]) Die Ipomsäure zeigt in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften so wenige Abweichungen von der Sebacinsäure (z. B. im Schmelzpunkt erstere 104°, letztere 125° C.), dass man beide Säuren einstweilen wohl als identisch ansehen kann.

Digitized by Google

$BaO . C_{26}H_{23}O_5 + HO$, bildet farblose Krystallnadeln, die in Wasser und Weingeist löslich sind. Das Bleisalz, $PbO . C_{26}H_{23}O_5$, wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Bleizucker erhalten; es ist ein weisser Niederschlag, der sich wenig in Wasser, etwas leichter in Weingeist löst. Das Kupfersalz, $CuO . C_{26}H_{23}O_5 + HO$, wird durch Fällen als blaugrünes bei 110° schmelzendes Pulver erhalten. Das durch Fällen dargestellte Silbersalz bildet weisse Flocken, die sich nicht in Wasser und sehr wenig in Weingeist lösen.

Jalappin.

Pararhodeoretin. Der wirksame Bestandtheil des Harzes aus den sogenannten Jalappenstengeln (von *Convolvulus* oder *Ipomoea orizabensis*) von Johnston und von Kayser, besonders von W. Mayer untersucht, und von ihm als Glucosid erkannt. — Zusammensetzung: $C_{68}H_{56}O_{32}$.

Nach Spirgatis[1]) ist der Hauptbestandtheil des Scammoniumharzes wahrscheinlich identisch mit dem Jalappin.

Das Jalappin ist ein farbloses amorphes Harz, es ist geruch- und geschmacklos; löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Holzgeist, Aether, Chloroform und in Benzol oder Terpentinöl.

Es wird aus den sogenannten Jalappenstengeln in ähnlicher Weise dargestellt wie das Convolvulin (s. S. 116) aus den Jalappenknollen; nur löst man das durch Fällen aus der weingeistigen Lösung mit Wasser erhaltene Harz in Aether, und lässt diesen verdunsten.

Das Jalappin ist bei 100° pulverisirbar, bei 150° schmilzt es, durch stärkeres Erhitzen wird es zersetzt. Concentrirte Schwefelsäure zerlegt es in der Kälte, verdünnte Säuren beim Erhitzen, wobei sich Jalappinol und Zucker bilden: $C_{68}H_{56}O_{32} + 11\,HO = C_{32}H_{31}O_7 + 3\,C_{12}H_{12}O_{12}$. Beim Erhitzen mit Salpetersäure zerlegt sich das Jalappin zuerst in der angegebenen Weise, die beiden dabei entstandenen Producte oxydiren sich dann weiter zu Oxalsäure und Ipomsäure. Alkalien verwandeln das Jalappin in Jalappinsäure; schmelzendes Kali bildet die gleiche Säure neben Oxalsäure.

Jalappinol.

Nach Meyer $C_{32}H_{31}O_7$. Es bildet weisse blumenkohlähnliche harte Krystalle, welche sich wenig in kochendem Wasser, leicht in Weingeist oder Aether lösen, und bei 62° schmelzen.

Das Jalappinol wird aus Jalappin oder Jalappinsäure durch Erhitzen mit verdünnter Säure dargestellt.

Bei Einwirkung von wässerigen Alkalien geht das Jalappinol in Jalappinolsäure, $C_{32}H_{30}O_6$, über. Diese Säure krystallisirt in weissen Nadeln,

---

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 116, S. 289; Chem. Centralbl. 1861. S. 116; Jahresber. ebend. 1860. S. 490.

Digitized by Google

welche in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether löslich sind; sie macht auf Papier Fettflecke und schmilzt bei 62°; sie zersetzt sich beim stärkern Erhitzen, giebt mit Salpetersäure Ipomsäure und Oxalsäure, und bildet mit Basen krystallisirbare Salze. Die Alkalisalze krystallisiren und sind in Wasser oder Weingeist löslich. Der jalappinolsaure Baryt, $BaO . C_{32} H_{29} O_5$, wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Chlorbarium als krystallinisches Pulver erhalten, es löst sich auch in der Siedhitze wenig in Wasser, leichter in Weingeist. Aehnlich wie Barytsalz werden das Bleisalz, $PbO . C_{32} H_{29} O_5$, das Kupfersalz, $CuO . C_{32} H_{29} O_5$, und Silbersalz, $AgO \cdot C_{32} H_{29} O_5$, dargestellt.

Jalappinolsaures Aethyloxyd, $C_4 H_5 O . C_{32} H_{29} O_5$, bildet sich durch Einwirkung von Salzsäuregas auf eine weingeistige Lösung von Jalappinolsäure oder Scammoniumharz; es wird durch Zusatz von Wasser ausgeschieden und durch wiederholtes Auflösen in Weingeist und Ausfällen mit Wasser gereinigt. Es krystallisirt in flachen Tafeln, und schmilzt bei 32,5° C.

Jalappinsäure.

Das Product der Einwirkung von wässerigen Alkalien auf Jalappin oder Scammonin, hat die Zusammensetzung: $C_{68} H_{59} O_{35}$; es wird leicht erhalten beim Erhitzen von Jalappin mit Barytwasser, bis die Lösung von Säuren nicht mehr gefällt wird. Es ist eine durchscheinende gelbliche spröde Masse, welche süsslich kratzend schmeckt und sauer reagirt, sie löst sich leicht in Wasser und Weingeist, schwieriger in Aether. Die Jalappinsäure wird beim Erhitzen zersetzt; sie giebt bei Einwirkung von Salzsäure Jalappinol und Zucker; beim Erhitzen mit Kalihydrat Jalappinolsäure und Oxalsäure. Die Jalappinsäure giebt mit Basen Salze; die neutralen Salze sind, wie es scheint, $3 RO . C_{68} H_{56} O_{32}$, sie sind amorph, und meistens in Wasser löslich, sie werden durch Kohlensäure nicht zersetzt. Das neutrale Barytsalz, $3 BaO . C_{68} H_{56} O_{32}$, ist in Wasser und Weingeist löslich; das saure Salz, $BaO . C_{68} H_{58} O_{34}$, gleicht demselben. Das Bleisalz, $3 PbO . O_{68} H_{56} O_{32}$, wird durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Bleiessig erhalten.

Digitalin.

Der wirksame Bestandtheil von *Digitalis purpurea*, der in den Blättern und noch reichlicher im Samen der Pflanze enthalten sein soll[1]). Als Digi-

---

[1]) Homolle, Berzelius' Jahresb. Bd. 26, S. 720. — Homolle u. Quevenne; Buchn. Repert. [3] Bd. 9, S. 1. — Walz, Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. 12, S. 83, Bd. 14, S. 20; Bd. 21, S. 29; Bd. 24, S. 86. — Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. 8, S. 322; Bd. 9, S. 302; Bd. 10, S. 319. — Jahresbericht 1847, S. 646; 1851, S. 567; 1852, S. 679; 1853, S. 568; 1857, S. 520; 1858, S. 528. — Delffs, Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. 9, S. 26; Jahresbericht 1857, S. 528. — Kossmann, Chem. Centralbl. 1861, S. 107. — Graudeau, Jahresbericht 1864, S. 730; Chem. Centralbl. 1865, S. 31.

Digitized by Google

talin sind sehr verschiedenartige Substanzen bezeichnet, meistens wohl Gemenge. Das Digitalin von Homolle und Quevenne soll drei Bestandtheile, Digitalin, Digatiline und Digitalose enthalten; Aetherweingeist von 0,78 specif. Gewicht löst die beiden letzteren Körper und lässt Digitalin zurück. Walz bezeichnet den früher von ihm Digitalin genannten Stoff später als Digitaletin und den früher als Digitasolin bezeichneten später als Digitalin. Ob das Digitalin schon wirklich rein dargestellt ist, kann auch noch bezweifelt werden, daher eine kurze Angabe des Verhaltens genügen wird. — Die Zusammensetzung ist nach Delffs $C_{44}H_{38}O_{18}$, nach Walz $C_{56}H_{48}O_{28}$; nach Kossmann $C_{54}H_{45}O_{30}$.

Das Digitalin wird aus dem wässerigen oder weingeistigen Extract der Pflanze dargestellt, indem man die fremden Substanzen zuerst mit Bleiessig ausfällt, das Filtrat durch schwefelsaures oder kohlensaures Alkali von überschüssigem Blei befreit und dann das Digitalin mit Gerbsäure fällt; der Niederschlag wird nach dem Zusammenreiben mit Bleioxyd mit Weingeist ausgekocht, die Lösung verdampft und der Rückstand nach dem Trocknen mit Aether behandelt. Um dieses Digitalin, wie es im Handel vorkommt, zu reinigen, soll es nach Delffs mit kaltem 70grädigem Alkohol ausgewaschen und der Rückstand in heissem 85grädigem Alkohol gelöst werden, beim Erkalten des Filtrats soll sich reines Digitalin ausscheiden. Nach Walz soll das käufliche Digitalin mit Aether ausgewaschen werden, um Digitalacrin zu lösen, der Rückstand wird getrocknet und in Wasser gelöst mit Thierkohle gereinigt, oder mit Gerbsäure gefällt und dann durch Digestion mit Bleioxydhydrat zersetzt.

Das Digitalin von Walz (früher Digitasolin) ist eine gelbliche amorphe Masse von stark bitterem Geschmack, in 125 Thln. kaltem oder 42 Thln. kochendem Wasser, sowie in 2,5 Thln. warmem oder etwa 2 Thln. kochendem Alkohol löslich, in Aether selbst beim Sieden fast unlöslich. Es löst sich in concentrirter Salzsäure und fällt bei Zusatz von Wasser wieder nieder; beim Erhitzen mit verdünnten Säuren bildet sich neben Zucker Paradigitaletin ($C_{44}H_{34}O_{14}$) und Digitaliretin ($C_{32}H_{26}O_{6}$), welches letztere zum Theil aus dem zuerst entstandenen Digitaletin ($C_{44}H_{38}O_{18}$) oder dem Paradigitaletin neben Zucker entstanden ist.

Das Digitalin von Homolle ist ein weisses selten schuppig-krystallinisches Pulver, welches im festen Zustande wegen langsamer Lösung wenig bitter, in Wasser gelöst intensiv bitter schmeckt. Es löst sich in etwa 2000 Thln. kaltem oder 1000 Thln. kochendem Wasser, ist leicht in Weingeist und in Branntwein löslich, aber wenig in Aether.

Nach Kossmann bildet dieses Digitalin ($C_{54}H_{45}O_{30}$) beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Aufnahme der Elemente des Wassers Digitaliretin ($C_{30}H_{25}O_{10}$) und Zucker. Beim Kochen mit wässerigen Alkalien geht das Digitalin nach Kossmann in Digitalinsäure, $C_{54}H_{48}O_{33}$, über, welches aus der alkalischen Lösung durch Säuren in weissen Flocken gefällt wird.

Das Digitalin wirkt selbst in kleinen Dosen als heftiges Gift; nach Fagge und Stevenson gehört es zu den wenigen Giften, welche auch

Digitized by Google

bei Fröschen zuerst unregelmässigen Schlag und dann Stillstand des Herzens bewirken. Zur Auffindung von Digitalin bei Vergiftungen hat man die Dialyse vorgeschlagen, das Digitalin geht leicht durch die Membran hindurch; nach Grandeau ist es dadurch charakterisirt, dass es mit Schwefelsäure zuerst braun und dann roth, und auf Zusatz von Wasser grün wird; das mit Schwefelsäure befeuchtete Digitalin färbt sich im Bromdampf dunkel bis gelblichviolett.

Solanin.

Ein in verschiedenen Solanumarten enthaltenes Glucosid, von Desfosses[1]) zuerst in den Beeren von *Solanum nigrum* aufgefunden, dann von Anderen in anderen Solanumarten, namentlich im Kraut und den Knollen der Kartoffeln, sowie in den Keimen, welche sie in den Kellern treiben[2]); reichlicher soll es in Blüthen, Beeren und Stengeln von *Solanum dulcamara* vorkommen.

Der Solanin ward früher zu den Alkaloiden gezählt, O. Gmelin erkannte es als Glucosid, und hielt es für stickstofffrei; Zwenger und Kind haben das Solanin am genauesten untersucht. — Zusammensetzung: Blanchet gab die Formel $C_{84}H_{68}NO_{28}$, Moitissier $C_{42}H_{35}NO_{14}$, Gmelin nahm es stickstofffrei $= C_{88}H_{72}O_{30}$; nach Zwenger und Kind's Untersuchungen $= C_{86}H_{71}NO_{32}$. Auch die Eigenschaften des Solanins werden zum Theil sehr verschieden angegeben; es fragt sich, ob das Solanin aus den verschiedenen Solanumarten wirklich identisch ist; Otto, Gmelin und Zwenger und Kind haben das Solanin der Kartoffelkeime untersucht.

Das Solanin krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in weissen perlmutterglänzenden plattgedrückten luftbeständigen Säulen, es ist geruchlos, schmeckt widrig bitter und bewirkt anhaltendes Kratzen im Schlunde, es löst sich wenig in kaltem oder kochendem Wasser, die Lösung schäumt beim Schütteln; es löst sich in 500 kaltem und 125 Thln. siedendem Alkohol von 0,839 specif. Gewicht, in Aether und fetten Oelen ist es kaum löslich. Das unreine Solanin löst sich leichter als reines.

Der Solanin lässt sich aus den Beeren von *Solanum nigrum* oder *S. verbascifolium* durch Ausziehen mit Weingeist oder mit angesäuertem Wasser und Fällen mit Kalk, Magnesia oder Ammoniak erhalten. Aus

---

[1]) Desfosses, Journ. de pharm. (1820) Bd. 6, S. 374; Bd. 7, S. 414. — Payen u. Chevallier, Journ. de chim. méd. (1825) Bd. 1, S. 517. — Henry, Journ. de pharm. (1832) Bd. 18, S. 661; Bd. 20, S. 54. — Otto, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 7, S. 150; Bd. 26, S. 232. — Moitissier, Ebend. Bd. 101, S. 368; Compt. rend. Bd. 43, S. 978. — O. Gmelin, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 110, S. 167. — Zwenger, Ebendas. Bd. 109, S. 244. — Zwenger u. Kind, Ebendas. Bd. 118, S. 129; Bd. 123, S. 341; Jahresbericht 1861, S. 535, 1862, S. 382. — Kromeyer, Ebendas. 1863, S. 450. — Kletzinsky, Ebend. 1865, S. 453.

[2]) Nach Wolf enthalten Knolle und Kraut in 1000 Thln. 0,15; nach Hauf die Kartoffelschalen im Mai 0,36, im Juli 0,48; die geschälten Kartoffeln im Mai 0,24, im Juni 0,32 Solanin.

Digitized by Google

den Keimen der Kartoffeln erhält man Solanin in ähnlicher Weise durch Digeriren mit angesäuertem Wasser oder durch Auspressen der zerquetschten Keime und Fällen mit Kalk oder Ammoniak. Durch blosses Auspressen soll reineres Solanin erhalten werden, als durch Digeriren mit angesäuertem Wasser, wenn man nicht Essigsäure nimmt, weil andere stärkere Säuren leicht theilweise Zersetzung bewirken und das Product dann Solanidin beigemengt enthält. Auch aus den zerriebenen und ausgepressten Kartoffeln erhält man nach dem Coaguliren des Eiweisses und Ausfällen mit Kalkmilch unreines Solanin. Das durch Fällen erhaltene unreine Solanin wird nach dem Abwaschen und Trocknen mit starkem Alkohol ausgekocht, worauf beim Erkalten Krystalle sich ausscheiden. Unreines Solanin scheidet sich aus der alkoholischen Lösung zuweilen gallertartig ab und bildet nach dem Trocknen eine hornartige Masse. Durch Lösen in Weingeist und Fällen mit Ammoniak, Auskochen des Niederschlags mit Alkohol und Krystallisiren wird dann reines Solanin erhalten.

Das Solanin schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich bei höher Temperatur; Salpetersäure färbt es gelb, mit concentrirter Schwefelsäure wird es zuerst gelb, zuletzt braun; beim Kochen mit verdünnten Säuren entsteht Zucker und Solanidin ($C_{86}H_{70}NO_{32} + 6HO = 3C_{12}H_{12}O_{12} + C_{50}H_{40}NO_2$, die Formel verlangt 63 Proc. Zucker, O. Gmelin erhielt 65 Proc.). In reiner concentrirter Salzsäure gelöst färbt Solanin sich zuerst röthlich, dann violett, wobei sich die Salze zweier in Alkohol schwerlöslicher Basen abscheiden; die eine in Aether lösliche ist noch nicht rein dargestellt, sie ist vielleicht unreines Solanidin; die in Aether unlösliche Base ist Solanicin (s. unten). Mit Jod färbt Solanin sich braun. Mit Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt soll Solanin Aethylsolanin bilden, und mit Jodamyl erhitzt Amylsolanin; bei Einwirkung von Jodamyl auf Aethylsolanin soll Aethyl-Amylsolanin entstehen. Diese Verbindungen sollen dem reinen Solanin sehr ähnlich sein, sie geben mit den Säuren lösliche giftige Salze (Moitissier). Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Solanin soll Nicotin und Buttersäure entstehen, beim Gähren in Berührung mit Zucker, Käse und Kreide ebenfalls Nicotin (Kletzinsky). Gold- und Silbersalze werden durch Solanin reducirt, die alkalische Kupferlösung nicht. Kalilauge zersetzt Solanin beim Kochen nicht. Das Solanin bildet mit Säuren Salze, die meistens nicht krystallisirbar, in Wasser und Weingeist leicht löslich sind; Alkalien fällen aus den Lösungen das Solanin als gelatinöse Masse.

Chlorwasserstoff-Solanin, $C_{86}H_{71}NO_{32} . HCl$, wird aus der weingeistigen Lösung durch Aether als gelatinöser gummiartig eintrocknender Niederschlag gefällt. Das in ähnlicher Weise dargestellte Platindoppelsalz, $C_{86}H_{71}NO_{32} . HCl + PtCl_2$, ist in heissem Wasser, leichter in Weingeist löslich, nach dem Trocknen eine spröde hygroskopische amorphe Masse.

Saures schwefelsaures Solanin, $C_{86}H_{71}NO_{32} . 2HO . S_2O_6$, wird wie das salzsaure Salz dargestellt und gleicht diesen. Durch Behandeln

Digitized by Google

mit Solanin giebt es neutrales Salz $C_{86}H_{71}NO_{32}$. HO . SO_3 als eine nach dem Trocknen gummiartige Masse.

Oxalsaures Solanin, $2(C_{86}H_{71}NO_{32} . HO) C_4O_6 + 14 HO$, bildet beim Abdampfen krystallinische Krusten, die sich in Wasser lösen, beim Kochen damit aber Solanin abscheiden.

Phosphorsaures Solanin soll durch Fällen als krystallinisches Pulver erhalten werden.

Das Solanin ist sehr giftig; 2 bis 3 Gran tödten ein Kaninchen in einigen Stunden, nachdem sich zuerst Lähmung der hinteren Extremitäten zeigte; ähnliche Erscheinungen sollen bei Rindvieh eintreten, welche Kartoffelkeime gefressen hatten. Nach Helwig sublimirt das Solanin bei mikroskopischen Untersuchungen in feinen büschelförmig vereinigten Nadeln.

Solanidin.

Das basische Spaltungsproduct des Solanins, von Zwenger und Kind [1]) entdeckt. — Zusammensetzung: $C_{50}H_{41}NO_2$. Das Solanidin bildet feine seideglänzende Krystallnadeln, die sich kaum in kochendem Wasser, aber leicht in Weingeist und Aether lösen. Zu seiner Darstellung wird Solanin mit verdünnter Schwefelsäure gekocht; die beim Erkalten sich abscheidende Salzmasse wird in Branntwein gelöst und mit kohlensaurem Baryt digerirt, worauf der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht wird; beim Erkalten krystallisirt das Solanidin. Oder man kocht das Solanin mit Salzsäure, löst in Weingeist, fällt mit Ammoniak und krystallisirt die Base aus Alkohol um.

Das Solanidin schmilzt beim raschen Erhitzen über 200^0, und sublimirt dann fast vollständig ohne Zersetzung; langsam erhitzt zersetzt es sich schon vor dem Schmelzen. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich roth, es bilden sich hier zwei neue durch Wasser ausfällbare Basen; dieselben bilden sich auch bei längerer Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure. Alkalien zersetzen Salanidin nicht; Gold- und Silberlösung sowie die alkalische Kupferlösung werden nicht reducirt.

Aus der weingeistigen Lösung wird es durch Jodwasser mit rothbrauner Farbe gelöst (Unterschied von Solanin).

Solanidin reagirt etwas stärker alkalisch als Solanin; es bildet krystallisirbare, in Wasser und wässerigen Säuren schwer lösliche Salze.

Chlorwasserstoff-Solanidin, $C_{50}H_{41}NO_2$. HCl. Die Krystalle sind wenig in Wasser, in wässeriger Salzsäure und in Aether, leicht in Alkohol löslich; sie schmelzen bei hoher Temperatur und sublimiren schon unter dem Schmelzpunkte.

Das Platindoppelsalz, $C_{50}H_{41}NO_2 . HCl + PtCl_2$, scheidet sich aus der heissen weingeistigen Lösung auf Zusatz von etwas Wasser als gelbliches

[1]) Literatur s. unter Solanin.

Digitized by Google

Pulver ab. Das salpetersaure Salz krystallisirt in Nadeln, ähnlich das schwefelsaure Salz, welches in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich ist.

Solanicin.

Bildet sich bei Einwirkung kalter concentrirter Salzsäure oder Schwefelsaure auf Solanin [1]). Wird der bei dieser Einwirkung entstehende rothbraune Niederschlag mit Weingeist und Ammoniak versetzt, so bildet sich ein Niederschlag, der mit Weingeist und dann mit Aether behandelt, Salanicin zurücklässt, von der Zusammensetzung: $C_{50}H_{39}NO$ nach Zwenger, vielleicht $C_{100}H_{78}N_2O_2$; das Solanicin ist amorph, hellgelb; beim langsamen Verdunsten der Lösung krystallisirt es in feinen Nadeln; es löst sich schwierig in Wasser und Weingeist und besonders in Aether (in 2000 Thln.); es schmilzt über 250°, färbt sich mit concentrirter Säure roth. Es bildet gelbgefärbte, amorphe Salze, die fast neutral reagiren, in Wasser und Weingeist mit gelber Farbe sich lösen; das salzsaure Salz ist $C_{100}H_{78}N_2O_2 . 2\,HCl$, das Platindoppelsalz $C_{100}H_{78}N_2O_2 . 2(HCl + PtCl_2)$.

Saponin.

Struthiin [2]). Dieses von Schrader aus der Wurzel von *Saponaria officinalis* dargestellte Glucosid kommt auch in der levantischen Seifenwurzel von *Gypsophila struthium* und in der Rinde von *Quillaja saponaria* vor; es ist vielleicht identisch mit dem Senegin (aus der Wurzel von *Polygala Senega*), dem Githagin (*Agrostemma Githago*) und ähnlichen Körpern, als *Lychnis flos cuculi*, *L. calcedonica*, *Anagallis arvensis* und verschiedenen anderen Pflanzen. Wie weit diese Substanzen mit Saponin identisch oder ihm nur ähnlich sind, lässt sich nicht angeben, da die meisten Körper noch nicht im reinen Zustande dargestellt wurden. Fremy [3]) gab an, dass in den Früchten der Rosskastanie Saponin sei; nach Rochleder ist der dem Saponin ähnliche Körper das Aphrodaescin (S. 105).

Zusammensetzung nach Rochleder früher $C_{24}H_{20}O_{14}$, nach der neuesten Untersuchung $C_{128}H_{106}O_{72}$; nach Bolley $C_{36}H_{28}O_{24}$, nach Overbeck $C_{42}H_{38}O_{20}$.

Das Saponin ist ein weisser amorpher geruchloser Körper, der anfangs süsslich, hinterher anhaltend scharf und kratzend schmeckt, es er-

---

[1]) Zwenger u. Kind, Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 123, S. 341; Jahresbericht 1862, S. 382.

[2]) Bussy, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 51, S. 390. Quevenne, Journ. de Pharm. Bd. 22, S. 460; Bd. 23, S. 270. Rochleder, Schwarz und v. Payr, Wiener Akadem. Berichte Bd. 11, S. 335; Bd. 45, S. 7; Journ. für prakt. Chem. Bd. 60, S. 291; Jahresber. 1853. S. 554; 1862. S. 486. Bolley, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 90, S. 211; Bd. 91, S. 117. Overbeck, Archiv der Pharm. [2] Bd. 77, S. 134. — [3]) Annal. de chim. et phys. [2] Bd. 58, S. 101; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 15 S 187.

Digitized by Google

regt Niesen, löst sich leicht in Wasser, die Lösung schäumt, selbst wenn verdünnt, beim Schütteln wie Seifenwasser; in kaltem Alkohol ist es schwer, in siedendem leichter löslich; starker Alkohol löst es weniger als wässeriger, in Aether ist es unlöslich.

Aus der Wurzel von *Gypsophila struthium* wird Saponin durch Auskochen mit 40grädigem Alkohol gewonnen, beim Erkalten scheidet es sich ab; durch Auswaschen mit ätherhaltendem Alkohol wird es rein erhalten. Um es vollständig zu reinigen, soll die gesättigte wässerige Lösung mit Barytwasser versetzt werden; der Niederschlag von Saponinbaryt wird in Wasser gelöst, mit Kohlensäure zersetzt und dann das Saponin mit Aetherweingeist gefällt.

Das Saponin bildet mit Salpetersäure gekocht hauptsächlich Schleimsäure neben etwas Oxalsäure. Mit verdünnter Säure gekocht zerlegt es sich in Zucker und ein zweites Spaltungsproduct, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung ganz verschieden angegeben sind und welches auch mit verschiedenen Namen bezeichnet ist: Sapogenin, Saporetin, Aesculinsäure, Chinovasäure oder Chinovin:

$$\underbrace{2\,C_{36}H_{24}O_{20}}_{\text{Saponin}} + 18\,HO = \underbrace{C_{24}H_{18}O_{10}}_{\text{Sapogenin}} + 4\,C_{12}H_{12}O_{12} \quad \text{(Bolley)}$$

$$\underbrace{C_{42}H_{38}O_{30}}_{\text{Saponin}} = \underbrace{C_{18}H_{14}O_{6}}_{\text{Saporetin}} + 2\,C_{12}H_{12}O_{12} \quad \text{(Overbeck)}$$

$$\underbrace{C_{24}H_{20}O_{14}}_{\text{Saponin}} + 2\,HO = \underbrace{C_{12}H_{10}O_{4}}_{\text{Chinovasäure}} + C_{12}H_{12}O_{12} \quad \text{(Rochleder und Schwarz)}$$

Rochleder findet, dass die vollständige Spaltung ein sehr lange fortgesetztes Kochen erfordert, und dann entsteht:

$$\underbrace{C_{128}H_{106}O_{72}}_{\text{Saponin}} + 8\,HO = \underbrace{C_{56}H_{42}O_{8}}_{\text{Sapogenin}} + 6\,C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Bei kürzere Zeit dauerndem Kochen scheiden sich nur 4 oder 5 At. Zucker ab, es bleiben dann Verbindungen von Sapogenin und Zucker als gelatinöse Körper, $C_{80}H_{62}O_{28}$ oder $C_{68}H_{52}O_{18}$, zurück, während das reine Sapogenin krystallisirbar ist. Es löst sich nicht in Wasser, aber leicht in siedendem Weingeist und in weingeistiger, nicht in wässeriger Kalilauge.

Die Lösung von 1 Thl. Saponin in 4 Thln. Wasser wird durch Barytwasser gefällt, der Niederschlag löst sich in reinem Wasser, nicht in Barytwasser; das gelöste Saponin wird von Bleizucker wie von Bleiessig gefällt.

Coniferin [1]).

Ein Glucosid, welches in dem Cambialsafte vieler Coniferen vorkommt, in *Pinus Strobus*, *Pinus Cembra*, *Abies excelsa*, *Abies pectinata*, *Larix europaea* u. a. Von Kubel [2]) dargestellt und untersucht. — Zusammen-

1) A. Crum-Brown, Zeitschr. für Chem. 1865, S. 442; Jahresber. 1865. S. 340. — 2) Journ. für prakt. Chem. Bd. 97, S. 243.

Digitized by Google

setzung: $C_{48}H_{32}O_{24} + 6HO$. Das Coniferin bildet feine weisse seidenglänzende Nadeln von schwach bitterem Geschmack; es löst sich in etwa 200 Thln. kaltem, leicht in kochendem Wasser, aber wenig in Alkohol, in Aether ist es unlöslich. Die Lösung polarisirt links.

Wird von den zur Zeit der Holzbildung geschälten Nadelhölzern das zurückgebliebene Cambium abgeschabt und die abgeschabte Masse ausgepresst, die Flüssigkeit aufgekocht und nach dem Filtriren auf $^1/_5$ Volum eingedampft, so krystallisirt beim Stehen das Coniferin; durch Umkrystallisiren aus Wasser mit Zusatz von Thierkohle wird es rein erhalten.

Das krystallisirte Coniferin verwittert an trockner Luft; bei 100° getrocknet ist es wasserfrei; es schmilzt dann bei 185° und erstarrt beim Erkalten zu einer glasigen Masse, welche bei höherer Temperatur verkohlt.

Das Coniferin färbt concentrirte Schwefelsäure dunkelviolett, bei Zusatz von wenig Wasser erscheint die Flüssigkeit indigblau und es entsteht ein so gefärbter Niederschlag. Concentrirte Salzsäure löst Coniferin in der Kälte ohne Färbung; beim Erwärmen zeigt sich sogleich der blaue Niederschlag. Der gleiche harzartige Körper bildet sich beim Erhitzen des Coniferins mit verdünnten Säuren; zugleich entsteht Glucose. Die Zusammensetzung des bläulichen Körpers ist nicht ermittelt.

Apiin.

Ein noch unvollständig untersuchter Körper in dem Petersilienkraut (*Apium graveolens*), in geringer Menge auch im Sellerie enthalten. Von Braconnot [1]) dargestellt, von v. Planta und Wallace [2]) untersucht; nach ihnen ist die Zusammensetzung $C_{48}H_{28}O_{26}$, lufttrocken $C_{48}H_{28}O_{26} + 2HO$. Es ist ein weisses, geschmack- und geruchloses Pulver, das sich wenig in kaltem, viel leichter in kochendem Wasser löst, sich beim Erkalten aber als Gallerte abscheidet; ähnlich verhält es sich gegen Weingeist, bei 100° verliert es 2 At. Wasser.

Aus der wässerigen Abkochung des vor der Blüthe gesammelten Petersilienkrautes scheidet sich beim Erkalten unreines Apiin als grüne Gallerte ab; diese wird nach dem Abwaschen mit Wasser mit Weingeist ausgekocht; die aus dem Filtrat sich wieder abscheidende Gallerte wird abfiltrirt und durch Behandlung mit Aether von Chlorophyll befreit.

Das Apiin schmilzt bei 180° und zersetzt sich leicht bei höherer Temperatur; nach längerem Kochen scheidet es sich beim Erkalten nicht mehr als Gallerte, sondern als ein flockiger Körper, $C_{24}H_{16}O_{15}$, ab. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, auf Zusatz von Wasser scheiden sich gelbliche Flocken, $C_{24}H_{12}O_{11}$, ab. Beim längeren Kochen mit verdünnter Säure bildet sich neben einer zuckerartigen Substanz ein flockiger Körper, $C_{24}H_{10}O_9$. Durch Eisenoxydulsulfat wird Apiin selbst in verdünnter Lösung roth gefärbt.

---

[1]) Annales de chim. et de phys. [3] Bd. 9, S. 250. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 74, S. 262.

Digitized by Google

Glycyrrhizin.

Süssholzzucker, Glycion[1]). Findet sich in dem Süssholz, der Wurzel von *Glycyrrhiza glabra* und *Glycyrrhiza echinata*, und nach Henry und Payen auch in der Monesiarinde. Von Pfaff dargestellt, von Berzelius reiner erhalten und untersucht, zuletzt von Gorup-Besanez untersucht. — Zusammensetzung wahrscheinlich $C_{48}H_{36}O_{18}$.

Das Glycyrrhizin ist als amorphes gelblichweisses Pulver erhalten, es schmeckt bitterlich süss, polarisirt nicht, löst sich wenig in kaltem, leicht in warmem Wasser, wie auch in Weingeist und in warmem Aether; aus der heissen wässerigen Lösung scheidet es sich nach Gorup-Besanez zum kleinen Theil in Harztröpfchen ab, nach Lade als Gallerte.

Um den Süssholzzucker darzustellen, wird die russische Süssholzwurzel mit Wasser ausgekocht, die Flüssigkeit nach dem Filtriren etwas eingedampft und dann mit verdünnter Schwefelsäure gefällt; der zähe braune Niederschlag wird mit Wasser abgewaschen, um alle freie Schwefelsäure zu entfernen, der Rückstand wird in 82procentigem Weingeist gelöst und diese Lösung mit Aether versetzt, wodurch sich ein braunes Harz abscheidet; das beim Verdampfen des Filtrats bleibende unreine Glycyrrhizin wird durch mehrmaliges Lösen in Weingeist und Zusatz von Aether gereinigt. — Das Glycyrrhizin kann aus der Abkochung der Wurzel auch durch Bleiessig gefällt werden, der Niederschlag wird dann durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat eingedampft. Der so erhaltene Zucker muss endlich durch Behandeln mit Weingeist und Aether gereinigt werden.

Das Glycyrrhizin schmilzt bei etwa 200° unter Zersetzung; es lässt sich leicht entzünden; Chromsäure und Bleihyperoxyd zersetzen es leicht, Salpetersäure verwandelt es beim Kochen in Oxalsäure und eine Nitrosäure, vielleicht Styphninsäure; concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothbrauner Farbe, verdünnte Säuren geben beim Kochen Glycyrrhetin, $C_{36}H_{26}O_8$, und Zucker; Emulsin zerlegt es nicht. Es reducirt die alkalische Kupferlösung auch bei 100° nicht.

Das Glycyrrhizin wird aus seiner wässerigen Lösung durch Säuren gefällt, die Niederschläge lösen sich wenig in reinem, schwieriger noch in Säure haltendem Wasser; der mit Schwefelsäure erhaltene Niederschlag enthält nach Vogel 7,34 Proc. (1 Aeq.) Schwefelsäure, nach Lade ist er säurefrei.

Glycyrrhizin löst sich in alkalischem Wasser leichter als in reinem Wasser; die Carbonate der Alkalien und Erdalkalien zerlegt es unter Entwickelung von Kohlensäure; die wässerige Lösung des Glycyrrhizins wird durch die Salze von Blei, Eisen und Kupfer gefällt.

---

[1]) Berzelius, Lehrb. 3. Aufl. Bd. 6, S. 442. Baker: Buchn. Repert. Bd. 88, S. 176. Vogel, Journ. für prakt. Chem. Bd. 28, S. 1. Lade, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 59, S. 224. Gorup-Besanez, Ebend. Bd. 118, S. 236; Jahresber. 1861, S. 757.

Digitized by Google

Mit Kalk bildet es eine in Wasser lösliche Verbindung. In weingeistiger Lösung mit Chlorcalcium versetzt, scheidet sich eine blassgelbe Verbindung, $3 CaO . 2 C_{48} H_{38} O_{20}$, ab.

In wässeriger Lösung wird Glycyrrhizin durch Bleizucker auf Zusatz von Ammoniak sowie durch Bleiessig gefällt; der Niederschlag $6 PbO . C_{48} H_{36} O_{18}$ ist ein gelbliches in Wasser und Weingeist unlösliches Pulver.

Aus weingeistiger Lösung mit Bleizucker gefällt, bildet sich eine gelbe amorphe Verbindung, $3 PbO . C_{48} H_{36} O_{18}$.

Crocin.

Polychroit. Der gelbe Farbstoff des Safrans und der damit identische Farbstoff der chinesischen Gelbschoten, der Früchte von *Gardinia grandiflora.* — Zusammensetzung: $C_{58} H_{42} O_{30}$ nach Rochleder, $C_{20} H_{13} O_{11}$ nach Quadrat[1]). Das Crocin ist ein rothes geruchloses Pulver, welches sich in Wasser und in Weingeist, sehr wenig aber in Aether löst.

Der Crocin wird aus der wässerigen oder weingeistigen Abkochung von Crocus oder von Gelbschoten durch Bleiessig gefällt, der Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das beim Schwefelblei zurückbleibende Crocin nach dem Abwaschen mit Wasser durch kochenden Weingeist gelöst.

Das Crocin zersetzt sich schon bei 120°; beim Erhitzen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Crocetin und Zucker ($C_{58} H_{42} O_{30} + 5 HO = C_{34} H_{23} O_{11}$ und $C_{24} H_{24} O_{24}$). Der Crocin verbindet sich mit Basen, und löst sich leicht in wässerigen Alkalien mit gelber Farbe.

Das Crocetin, $C_{34} H_{23} O_{11}$, ist ein rothes Pulver, leicht in Weingeist oder Aether, wenig in Wasser löslich.

Gentianin.

Enzianbitter. Glucosid aus der Enzianwurzel. Von Kromayer[2]) dargestellt. — Zusammensetzung: $C_{40} H_{30} O_{24} + 2 HO$ (?).

Das Gentianin krystallisirt in farblosen Nadeln, schmeckt stark bitter, es löst sich leicht in Wasser und in wässerigem Weingeist, weniger in absolutem Alkohol, nicht in Aether. Die Krystalle verwittern an der Luft und verlieren bei 100° alles Krystallwasser. Das Gentianin wird nur aus den frischen Wurzeln durch Ausziehen mit 70procentigem Weingeist dargestellt, indem man die Auszüge abdampft und das Extract in Wasser vertheilt mit Knochenkohle behandelt, welche das Gentianin aufnimmt; die Kohle wird dann mit 80procentigem Alkohol ausgekocht. Der durch Abdampfen erhaltene Rückstand wird mit Bleioxyd und Wasser

---

[1]) Quadrat, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 56, S. 68; Jahresber. 1851, S. 532. v. Orth, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 64, S. 10; Jahresber. 1854, S. 663; Rochleder u. L. Mayer, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 74, S. 1; Jahresber. 1850, S. 475. — [2]) Archiv d. Pharm. [2] Bd. 110, S. 27.

Digitized by Google

erwärmt und darauf das heisse Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt; beim Verdampfen der Flüssigkeit und Schütteln mit Aether krystallisirt dann Gentianin. Es zersetzt sich beim Erhitzen für sich, sowie durch Einwirkung von Salpetersäure oder concentrirter Schwefelsäure; beim Kochen mit verdünnten Säuren bildet sich Zucker und Gentiagenin, $C_{28}H_{16}O_{10}$ (?). Dieses ist ein amorphes gelbbraunes bitter schmeckendes Pulver; es löst sich wenig in kaltem Wasser, beim Erhitzen damit klebt es harzartig zusammen; es löst sich leicht in Weingeist und Aetherweingeist.

Gratiolin. Bitterstoff von *Gratiola officinalis*[1]), $C_{40}H_{34}O_{14}$; es krystallisirt aus Wasser in glänzenden Nadeln, die hintennach stark bitter schmecken; sie lösen sich in 893 Thln. kaltem und 476 Thln. siedendem Wasser, leicht in Weingeist, wenig in Aether. Beim Kochen mit verdünnten Säuren bildet sich neben Zucker amorphes harzartiges Gratiolaretin, $C_{34}H_{28}O_6$, und in weissen Schuppen krystallisirendes Gratioletin, $C_{34}H_{28}O_{10}$.

Gratiosolin. Ein zweiter Bitterstoff[2]) aus *Gratiola officinalis*, $C_{46}H_{42}O_{25}$; ist eine amorphe röthlich gelbe Masse, welche sich reichlich schon in kaltem Wasser, leichter in Weingeist löst, von eigenthümlichem Geruch und ekelhaft bitterem Geschmack; beim Erwärmen mit verdünnter Säure bildet sich zuerst neben Zucker goldgelbes bitteres Gratiosoletin ($C_{40}H_{34}O_{17}$); bei weiterer Einwirkung der Säure zerlegt sich das letztere weiter in Zucker und Gratiosoleretin ($C_{34}H_{26}O_9$), welches beim Eintrocknen als ein dunkelgelbes Pulver zurückbleibt. Neben diesem soll sich noch eine andere amorphe Masse des Hydrogratiosoleritin bilden.

Globularin. Ein Bitterstoff von Walz aus den Blättern von *Globularia Alypum*[3]) dargestellt, $C_{60}H_{44}O_{28}$; ein weisses bitterschmeckendes Pulver, welches sich in Wasser oder Weingeist löst; beim Erhitzen mit verdünnter Säure bildet sich neben Zucker Globularetin ($C_{24}H_{14}O_6$), und Paraglobularetin ($C_{24}H_{16}O_8$), beide harzartige in Weingeist lösliche, in Wasser unlösliche Substanzen.

Convallarin ist nach Walz[4]) ein in der *Convallaria majalis* und *C. multiflora* enthaltendes Glucosid; nach seiner Angabe ist die Zusammensetzung $C_{34}H_{31}O_{11}$, es ist krystallisirbar und wenig in Wasser löslich; durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Convallaretin, $C_{28}H_{26}O_6$, zersetzt.

Convallamarin nennt Walz[5]) einen in der *Convallaria majalis* enthaltenen bitter schmeckenden Körper, nach ihm $C_{46}H_{44}O_{24}$, der beim Kochen mit verdünnter Säure Convallarametin ($C_{40}H_{36}O_{16}$) und Zucker geben soll.

Ononin. Ein Glucosid in den Wurzeln von *Ononis spinosa*[6]), $C_{62}H_{34}O_{27}$; es krystallisirt in farblosen Nadeln, die sich wenig selbst in

[1]) Walz, Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. 10, S. 65. — [2]) Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. 10, S. 69. — [3]) Walz, Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. 7, S. 1; Bd. 13, S. 281. — [4]) Neues Jahrbuch der Pharm. Bd. 5, S. 1; Bd. 10, S. 145. — [5]) Literatur s. bei Convallarin. — [6]) Reinsch, Buchn. Repert. Bd. 76, S. 12; Bd. 78, S. 18; Hlasiwetz, Journ. für prakt. Chem. Bd. 65, S. 419; Jahresber. 1855, S. 713.

Digitized by Google

kochendem Wasser, etwas leichter in Weingeist lösen. Das Ononin schmilzt bei 255° unter Zersetzung, es giebt beim Kochen mit Barytwasser Ameisensäure und Onospin, $C_{60}H_{34}O_{25}$, eine durch Säuren abscheidbare krystallinische Substanz, welche sich in Weingeist und in wässrigen Alkalien löst, und durch Erhitzen mit verdünnten Säuren in Zucker und Ononetin ($C_{60}H_{34}O_{25} = C_{48}H_{22}O_{13}$ [Ononetin] $+ C_{12}H_{12}O_{12}$) zerfällt. Das Ononetin bildet prismatische Krystalle, die sich leicht in Alkohol und in wässerigen Alkalien lösen.

Durch Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure giebt Ononin neben Zucker einen weissen krystallinischen Körper Formonetin, ($C_{62}H_{34}O_{27} = C_{50}H_{20}O_{13} + C_{12}H_{12}O_{12} + 2\,HO$), welcher beim Kochen mit Barytwasser in Ameisensäure und Ononetin zerfällt.

Datiscin[1]). Ein in Kraut und Wurzeln von *Datisca cannabina* vorkommendes Glucosid von der Zusammensetzung: $C_{42}H_{22}O_{24}$. Es krystallisirt aus der weingeistigen Lösung der Pflanze, nach Abscheidung des Harzes durch Wasser, beim Eindampfen in farblosen seideglänzenden Nadeln, die sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, fast in jeder Menge in heissem Weingeist lösen, sie sind in Aether wenig löslich; beim Kochen mit verdünnten Säuren geben sie Zucker und Datiscetin, $C_{30}H_{10}O_{12}$; es krystallisirt in Nadeln, löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in Weingeist, sehr reichlich in Aether.

Ericolin[2]). Ein hauptsächlich im Kraut von *Sedum palustre*, und in geringerer Menge in dem von *Erica vulgaris*, *E. herbacea* u. a. Pflanzen vorkommendes Glucosid. — Zusammensetzung: $C_{68}H_{56}O_{42}$. Es ist bis jetzt nur als ein braungelbes klebendes Pulver erhalten aus der mit Bleiessig ausgefällten Abkochung der genannten Pflanzen; es giebt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure neben Zucker ein blaugrünes flüchtiges Oel, das Ericinol, $C_{20}H_{16}O_2$, welches Oel auch beim Destilliren des Krauts von *Sedum palustre* mit Wasser erhalten werden soll.

Scoparin. Bitterstoff von *Spartium scoparium*[3]), $C_{42}H_{22}O_{20}$; eine amorphe geruchlose Masse, krystallisirt schwierig aus Weingeist, löst sich in Wasser und Weingeist wenig in der Kälte, leichter in der Hitze, es giebt beim Erhitzen mit starker Kalilauge Phloroglucin ($C_{12}H_6O_6$) und Protocatechusäure ($C_{28}H_{12}O_{16}$) neben Kohlensäure und Wasser; es schliesst sich demnach dem Quercetin an.

---

[1]) Braconnot, Annal. de chim. et de phys. (2) Bd. 3, S. 277. — Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 98, S. 166. — [2]) Rochleder und Schwarz, Kawalier, Willigk, Wien. Akad. Ber. Bd. 9, S. 308; Bd. 11, S. 371; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 58, S. 210; Pharm. Centralbl. 1852. S. 812; 1853. S. 861. Jahresber. 1852. S. 683, 685 bis 688; 1853. S. 573. — [3]) Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 78, S. 15; Jahresber. 1851, S. 570. — Hlasiwetz, Wien. Akad. Ber. 1866, Jan. 11 (Bd. 53), Chem. Centralbl. 1866, S. 447.

Digitized by Google

Cyclamin, Arthanitin von Saladin. Der giftige Bestandtheil der Wurzel von *Cyclamen europaeum*, welche früher als *Rad. artanitae* officinell war. Das Cyclamin [1]) wird durch Ausziehen der Wurzel mit kaltem Alkohol gewonnen; es ist eine weisse amorphe Masse von scharfem Geschmack; es quillt in kaltem Wasser zuerst auf und löst sich dann leicht, die wässerige Lösung schäumt beim Schütteln und polarisirt links, beim Erhitzen auf etwa 70° gerinnt sie wie Eiweiss; Cyclamin löst sich in Weingeist, nicht in Aether. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Cyclamiretin und Zucker.

Bryonin nennt Walz [2]) den Bitterstoff der *Bryonia alba*, $C_{96}H_{80}O_{38}$; ein weisses Pulver, sehr bitter schmeckend, in Wasser und Weingeist leicht löslich, nicht in Aether. Es soll beim Kochen mit Säuren Bryoretin ($C_{42}H_{35}O_{14}$), Hydrobryotin ($C_{42}H_{37}O_{16}$) und Zucker geben.

Prophetin. Eine in den Früchten von *Cucumis prophetarum* und im *Echalium Elaterium* enthaltendes Glucosid [3]), $C_{46}H_{36}O_{14}$, ein amorphes harzartiges, weisses Pulver, welches sich nur wenig in kochendem Wasser, in starkem Alkohol sehr leicht und auch reichlich in Aether löst. Beim Kochen mit verdünnten Säuren giebt es Propheretin ($C_{40}H_{30}O_8$) und Zucker.

Lycopodienbitter. Der im Kraut von *Lycopodium chamaecyparissus* enthaltene Bitterstoff [4]) ist krystallinisch, in Wasser, Weingeist und Aether löslich; nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure reducirt er die alkalische Kupferlösung.

Smilacin, Pariglin [5]), Parilinsäure nach Batka, eine in der Sassaparillwurzel, besonders in der Rinde derselben enthaltene Substanz, nach Walz und nach Delffs und O. Gmelin ein Glucosid, $C_{42}H_{34}O_{14}$. Es bildet meist krystallinische Blättchen, die sich in kochendem Wasser wie in Weingeist zu schäumender Flüssigkeit lösen; beim Kochen mit verdünnter Salzsäure findet Zersetzung statt, und die Flüssigkeit erstarrt in Folge davon beim Erkalten zu einer Gallerte.

---

[1]) De Luca (Journ. f. prakt. Chem. Bd. 71, S. 330; Bd. 77, S. 457; Chem. Centralbl. 1857 S. 767) gab die Formel (C_2H_2O)n; Martius (Buchn. Repert. 1859, Bd. 8, S. 388) giebt für Cyclamin die Formel $C_{40}H_{24}O_{20}$, berechnet aus der Analyse von Klinger (55,4 C u. 7,99 H); nach diesen Zahlen muss jedoch die Formel $C_{40}H_{34}O_{20}$ sein; das Cyclamiretin, für das keine Analyse gegeben ist, muss dann $C_{28}H_{26}O_{12}$ sein, nicht $C_{28}H_{16}O_{12}$, wie Martius angiebt. Die Zusammensetzung ist also noch unbestimmt. — [2]) Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. 9, S. 65 u. 217; Bd. 16, S. 8. — [3]) Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. 11, S. 31 u. S. 178. — [4]) Kamp u. Boedecker, Annal. d. Pharm. Bd. 100, S. 300. — [5]) Thubeuf, Journ. de Pharm. Bd. 20, S. 162 u. 679. — Batka, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 11, S. 313. — Poggiale, Ebend. Bd. 13, S. 84. — Petersen, Ebend. Bd. 15, S. 74; Bd. 17, S. 166. — Delffs u. O. Gmelin, Ebend. Bd. 110, S. 174. — Walz, Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. 12, S. 155.

Digitized by Google

Phylirin[1]). In der Rinde und den Blättern der Steinlinde, *Philyrea latifolia*, enthaltenes Glucosid $C_{54}H_{34}O_{22} + 3HO$, welches in leichten weissen silberglänzenden Schuppen krystallisirt, die kaum bitterlich schmecken, bei 91° in 1300 Thln. Wasser oder 40 Thln. Weingeist, viel leichter in den siedenden Flüssigkeiten sich lösen; in Aether ist es nicht löslich. Das Philyrin zersetzt sich über 200°, beim Kochen mit Säuren giebt es neben Zucker das krystallisirbare Philygenin, $C_{42}H_{24}O_{12}$, welches sich wenig in Wasser oder Weingeist, leichter in Aether löst.

Syringin[2]). Findet sich in der Rinde von *Syringa vulgaris* L., reichlicher im März als Ende April; es ist von Bernays zuerst dargestellt, von Kromayer rein erhalten und untersucht. Es ist vielleicht identisch mit Lilacin von Meillet, $C_{38}H_{28}O_{20} + 2HO$. Es wird aus der wässerigen Abkochung in farblosen durchsichtigen geruch- und geschmacklosen Nadeln erhalten, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser sich lösen und auch in Weingeist löslich sind, nicht in Aether. Die Krystalle verlieren bei 110° das Krystallwasser und schmelzen dann über 200° unter Zersetzung; beim Erhitzen mit verdünnter Säure bildet sich Zucker und Syringenin, $C_{26}H_{18}O_{10}$, eine amorphe röthliche Masse, welche in Wasser und Aether unlöslich, in Weingeist löslich ist.

Ligustrin[3]) wird aus der Rinde von *Ligustrum vulgare* als ein süsser Syrup erhalten, der beim Erhitzen mit verdünnter Säure eine unreine Masse giebt, die sich dem Syringenin ähnlich verhält.

Colocynthin[4]). Der Bitterstoff der Coloquinten, $C_{56}H_{42}O_{23}$; ein gelbes Pulver, welches sich in 8 Thln. kaltem und 6 Thln. kochendem Wasser oder 10 Thln. absoluten Alkohol löst; Aether fällt es aus letzterer Lösung; beim Kochen mit verdünnter Säure giebt es Colocytheïn, $C_{44}H_{32}O_{13}$, und Zucker.

Pinipikrin. Nach Kawalier[5]) in Nadeln, Rinde und Borke von *Pinus sylvestris* und dem grünen Theile von *Thuja occidentalis* enthalten. — Zusammensetzung: $C_{44}H_{36}O_{22}$, ein gelbes in Wasser und Weingeist lösliches Pulver, welches beim Erhitzen in wässeriger Lösung in Erinicol, $C_{20}H_{16}O_2$, und Zucker, $C_{24}H_{24}O_{24}$, zerfällt.

Menyanthin[6]). Ein im Kraut von *Menyanthes trifoliata* enthaltener Bitterstoff, $C_{44}H_{36}O_{22}$ (es ist danach isomer mit Pinipikrin, aber nicht damit identisch), ein weisses Pulver, welches sich schwer in kaltem,

---

[1]) Carboncini, Berzel. Jahresber. Bd. 17, S. 306. — Bertagnini, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 92, S. 109. — Bertagnini u. de Luca, Chem. Centralbl. 1861, S. 29. — [2]) Bernays, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 25, S. 121. — Kromayer, Arch. d. pharm. Bd. 108, S. 7; Bd. 109, S. 18 u. 23. — Meillet, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 25, S. 121. — [3]) Arch. d. Pharm. Bd. 105, S. 9. — [4]) Herberger, Buchn. Repert. Bd. 35, S. 368, Bastik, Jahresber. 1850, S. 550; Walz, Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. 9, S. 16; Bd. 16, S. 10; Arch. d. Pharm. Bd. 96, S. 141. — [5]) Wien. Akad. Ber. Bd. 11, S. 350; Bd. 13, S. 515; Pharm. Centralbl. 1853. S. 705 u. 724; 1854. S. 881. — [6]) Ludwig u. Kromayer, Arch. der Pharm. Bd. 108, S. 263.

Digitized by Google

leicht in kochendem Wasser und in Weingeist löst und beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in ein flüchtiges Oel, Menyanthol, und einen gährungsfähigen Zucker zerfällt.

Chrysorhamnin und Xanthorhamnin. Nach Kane[1]) findet sich in den Avignonkörnern, den unreifen Beeren von *Rhamnus tinctoria*, ein gelber krystallinischer Farbstoff, das Chrysorhamnin, dessen Zusammensetzung = $C_{46}H_{22}O_{22}$ ist, welches bei dem Reifen der Beeren, sowie durch Kochen mit Wasser in Xanthorhamnin übergeht. (Zusammensetzung nach Gellatly[2]) $C_{46}H_{28}O_{28}$, nach Kane $C_{46}H_{24}O_{28}$.) Das Xanthorhamnin wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Rhamnetin, $C_{22}H_{10}O_{10}$, und Zucker gespalten. Hlasiwetz[3]) hielt Xanthorhamnin und Rhamnetin für identisch mit Quercitrin und Quercetin, was allerdings noch nicht erwiesen ist[4]).

Thujin, ein in den grünen Theilen von *Thuja occidentalis* enthaltenes gelbe Krystalle bildendes Glucosid, nach Rochleder und Kawalier[5]) $C_{40}H_{22}O_{24}$, dem Quercitrin sehr ähnlich sich verhaltend und nach Hlasiwetz wahrscheinlich damit identisch, was Bolley bezweifelt. Das Thujin giebt beim Erhitzen mit Säuren neben Zucker Thujetin (Quercetin?), $C_{28}H_{14}O_{16}$, zuerst soll sich aber ein ähnlicher Körper das Thujegenin, $C_{28}H_{12}O_{14}$, bilden. Das Thujin wie das Thujetin geben beim Kochen mit Barytwasser Thujetinsäure, $C_{28}H_{11}O_{13}$.

Helleborin. Glucosid, früher unrein von Bastih[6]), zuerst rein von Husemann und Marmé[7]) aus der Wurzel von *Helleborus niger* und *H. viridis* dargestellte. Zusammensetzung $C_{72}H_{42}O_{12}$. Das Helleborin krystallisirt in glänzend weissen Nadeln, löst sich nicht in Wasser, leicht in kochendem Weingeist und in Chloroform, weniger in Aether und in fetten Oelen. Die weingeistige Lösung schmeckt scharf und brennend. Es wird erst über 250° zersetzt. Helleborin wird durch concentrirte Schwefelsäure prachtvoll hochroth gefärbt, eine Reaction, durch welche noch eine geringe Spur des Glucosids erkannt wird, es spaltet sich dabei in Helleboresin und Zucker. Die gleiche Zersetzung erleidet das Helleborin beim Kochen mit verdünnter Säure langsam, vollständiger beim Kochen mit concentrirter Zinkchloridlösung. Das Helleborin ist sehr giftig, giftiger als das Helleboreïn. Das Helleboresin, $C_{60}H_{38}O_8$, ist ein weisses geschmackloses Pulver, unlöslich in Wasser, und wenig löslich in Aether, leicht löslich in kochendem Weingeist.

Helleboreïn. Ein von Husemann und Marmé[8]) dargestelltes

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 29, S. 481. — [2]) Edinb. Phil. Journ. [2] Bd. 7, S. 252; Chem. News Bd. 3, S. 196; Chem. Centralbl. 1858. S. 477. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 121, S. 108. — [4]) Bolley Ebend. Bd. 125, S. 55. — [5]) Wien. Akad. Ber. Bd. 29, S. 10; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 74, S. 8. [6]) Pharmac. Journ. Transact. Bd. 12, S. 174. — [7]) Annal d. Chem. u. Pharm. Bd. 135, S. 55. Die Wurzel von *Helleborus niger*, Nieswurz, enthielt weniger Helleborin als die von *H. viridis*; ältere und stärkere Wurzeln enthielten mehr (100 Kilogrm. 30 bis 40 Grm.) als die Wurzeln jüngerer Pflanzen (100 Kilogrm. 8 bis 10 Grm.). — [8]) Literatur s. unter Helleborin.

Digitized by Google

Glucosid, findet sich reichlicher in der grünen als in der schwarzen Nieswurz, kommt in letzterer aber reichlicher als das Helleborin vor. Zusammensetzung $C_{52}H_{44}O_{30}$. Es krystallisirt in weissen mikroskopischen Krystallnadeln, löst sich leicht in Wasser, schwieriger in Weingeist und gar nicht in Aether. Die wässerige Lösung schmeckt süsslich und trocknet beim Verdampfen zu einer gelblichen harzartigen Masse ein. Das Helleborein ist sehr hygroskopisch; bei 160° färbt es sich, über 200° wird es zersetzt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es sich in Helleboretin und Zucker. Es ist sehr giftig. Das Helleboretin, $C_{28}H_{20}O_6$, bildet ein amorphes graugrünes Pulver, welches sich in Wasser oder Aether nicht löst; in Weingeist mit violetter Farbe löslich ist. Es schmilzt über 200° und ist nicht giftig.

Chitin[1]).

Endomaderin. Ein im Thierreich gefundenes Glucosid. Von Odier 1821 entdeckt, von Schmidt, und später von Städeler näher untersucht. — Zusammensetzung nach Schmidt $C_{17}H_{14}NO_{11}$, nach Städeler $C_{18}H_{15}NO_{12}$. Es bildet den Hauptbestandtheil der Körperdecken der Gliederthiere und der Anhänge wie Stacheln, Schuppen, Haare u. s. w. Man erhält Chitin aus den Flügeldecken der Maikäfer, aus Krebspanzer u. dergl. durch Auskochen mit Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure und Alkalien. Das so erhaltene Chitin ist meist amorph, zeigt unter dem Mikroskop oft noch die betreffende Gewebsstructur; wird es längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so bildet es zarte durchscheinende Häute; es löst sich nicht in Wasser, Weingeist, wässerigen Säuren oder Alkalien, auch nicht in Kupferoxydammoniak; es verkohlt beim Erhitzen ohne zu schmelzen und bildet mit concentrirter Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure farblose Lösungen; die Lösung in Schwefelsäure mit Wasser verdünnt giebt nach anhaltendem Kochen Zucker, daneben bildet sich Ammoniak aber kein Leucin oder Tyrosin (Städeler); danach muss das Chitin das Glucosid eines stickstoffhaltenden Körpers sein (etwa $C_{12}H_8O_8 + C_6H_7NO_4$), welcher letztere Lactamid, Alanin oder Sarkosin sein kann; das Ammoniak tritt dann als secundäres Product auf. Leyer

[1]) Odier (1823), Mém. de la soc. d'hist. nat. de Paris Bd. 1, S. 29. — Lassaigne, Compt. rend. Bd. 16, S. 1087. — C. Schmidt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 54, S. 298. — Schlossberger, Ebendas. Bd. 98, S. 99. — Leyer u. Köller, Ebendas. Bd. 83, S. 336. — Städeler, Ebendas. Bd. 111, S. 21. — Berthelot, Annales de chim. et de phys. [3] Bd. 56, S. 149. — Péligot, Ebendas. Bd. 58, S. 83. — Frémy (Annales de chim. et de phys. [3] Bd. 43, S. 93) giebt an, dass das aus den Skeletttheilen der Crustaceen dargestellte Chitin stickstofffrei und mit Cellulose isomer sei, aber durch verdünnte Säure nicht in Zucker, und durch concentrirte Salpetersäure nicht in Pyroxylin umgewandelt werde; die Angabe scheint auf einem Irrthum zu beruhen, oder sich auf eine andere Substanz zu beziehen.

Digitized by Google

und Köller erhielten aus Maikäferflügeln und Schlossberger aus Krebsschalen durch längeres Sieden mit verdünnter Schwefelsäure Leucin und Tyrosin.

Gerbsäuren.

Gerbstoffe. So hat man eine Reihe im Pflanzenreich allgemein vorkommender Substanzen genannt, die aber wegen der Schwierigkeit sie rein darzustellen und wegen ihrer leichten Veränderlichkeit meistens wenig bekannt sind. Die Gerbsäuren zeichnen sich durch ihren adstringirenden Geschmack aus, sie reagiren sauer, fällen die meisten Metallsalze, und geben mit Eisenoxydsalzen gefärbte Niederschläge; sie fällen auch viele organische Substanzen, die Alkaloide, Stärkmehl, Eiweiss und Leim, und verbinden sich mit der thierischen Haut, damit Leder bildend. Die Gerbsäuren sind leicht veränderlich, sie reduciren viele Metalloxyde, Chromsäure, Uebermangansäure, Silber- und Goldoxyde, beim Erhitzen selbst Eisenoxyd; gelöst nehmen sie besonders beim Erwärmen, rascher in Berührung mit Alkalien Sauerstoff aus der Luft auf, indem sich die Lösung dunkel färbt. Sie werden durch Erhitzen zersetzt.

Die Gerbsäuren zeigen bei Zusatz von Eisenoxydsalz verschiedene Färbungen, man unterschied früher danach Eisen blaufällenden, Eisen grünfällenden und zum Theil Eisen graufällenden Gerbstoff; da man die Gerbstoffe nicht in reinem Zustande kennt, so weiss man nicht wie weit fremdartige Beimengungen an dieser Färbung Schuld sind; es ist Thatsache, dass zuweilen die grüne Farbe von gerbsaurem Eisenoxyd durch Zusatz von Wasser mit wenig Alkali blau wird. — Ebenso zeigen die Gerbsäuren sich darin verschieden, dass manche die Brechweinsteinlösung fällen, andere nicht. Ein wesentlicher Unterschied zeigt sich beim Zersetzen der Gerbsäuren durch trockene Destillation; die Gerbsäure, welche in der Rinde von Eichen, Tannen, Buchen, Birken, Ellern, in den Mirobalanen, den Valonien in den Divi-Divischoten u. s. w. enthalten ist, giebt bei der trockenen Destillation Oxyphensäure (Brenzcatechin), während die Gerbsäure der Galläpfel und anderer Pflanzensubstanzen hierbei Pyrogallussäure als Hauptproduct liefert. Der Leimniederschlag der letzteren Art fault leicht, was bei Leimniederschlag der ersteren Gerbsäuren nicht der Fall ist; die erste Art Gerbsäure dient daher auch hauptsächlich zum Gerben der Häute, um sie in Leder umzuwandeln.

Die Gerbsäure der Galläpfel, welche allein rein dargestellt ist, spaltet sich bei Gährung oder Fäulniss so wie durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien in Gallussäure und Zucker oder dessen Zersetzungsproducte; diese Gerbsäure ist also ein Glucosid; ob auch die anderen Gerbsäuren zu den Glucosiden gehören, darüber fehlen bestimmte Angaben.

Digitized by Google

Gallusgerbsäure.

Galläpfelgerbsäure. Gerbsäure oder Gerbstoff. Tannin[1]). Von Berzelius, der diese Säure zuerst rein darstellte, Eichengerbsäure genannt, weil er sie für identisch mit dem Gerbstoff der Eichenrinde hielt. Von Pelouze, danach von Liebig genauer untersucht; ersterer gab ihr die Formel $C_{18}H_9O_{12}$; Liebig $C_{18}H_8O_{12}$. Strecker zeigte, dass sie ein Glucosid und nach der Formel $3\,HO\,.\,C_{54}H_{19}O_{31}$ zusammengesetzt ist.

Die Gallusgerbsäure ist eine geruchlose in reinem Zustande farblose und amorphe glänzende Masse, sie schmeckt rein zusammenziehend, nicht bitter, reagirt sauer, und färbt sich am Licht gelb. Sie löst sich leicht in Wasser, fällt aber aus der concentrirten Lösung durch Zusatz vieler Salze nieder, so durch Zusatz von Salmiak, Kochsalz u. a.; ebenso wird die wässerige Lösung durch concentrirte Schwefelsäure oder Salzsäure gefällt, wobei diese Säuren sich mit der Gerbsäure verbinden; diese Verbindungen lösen sich in heissem Wasser, werden aber durch Zusatz der Mineralsäuren wieder abgeschieden. Die Gerbsäure löst sich auch in Alkohol, besonders in wässerigem; in reinem Aether ist sie wenig löslich. Wird Gerbsäure mit Aether übergossen, so bilden sich auf Zusatz von Wasser drei Schichten; die untere syrupartige Flüssigkeit ist Gerbsäure mit etwas Wasser und wenig Aether; die mittlere Schicht ist eine wässerige Lösung von Gerbsäure und Aether, die obere Schicht ist wässeriger Aether, der ein wenig Gerbsäure gelöst enthält.

Die Gerbsäure findet sich hauptsächlich in den türkischen Galläpfeln (den auf den Zweigen von *Quercus infectoria* durch den Stich und das Einlegen von Eiern einer Gallwespe hervorgebrachten Auswüchsen) sowie in den chinesischen Galläpfeln (durch den Stich einer Chermesart auf den Zweigen von *Rhus semialata s. chinensis* gebildete Auswüchse) und in den Knoppern (auf dem Kelch von *Qu. Aegilops* und anderen Eichenarten durch den Stich eines Insekts entstandene Auswüchse). Die Gallusgerbsäure soll auch im Sumach (den gemahlenen Zweigen von *Rhus coriaria*)[2]) enthalten sein; ob auch die Gerbsäuren der Blätter von *Thea bohea*, der Tormentillwurzel u. a. identisch sind mit der Gallusgerbsäure, bleibt noch zu bestimmen.

---

[1]) Berzelius, Annales de chim. Bd. 94, S. 328; Lehrbuch 3. Aufl. Bd. 6, S. 213; Pelouze, Annales de chim. et de phys. [2] Bd. 54, S. 337; Bd. 56, S. 303; Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 10, S. 145 u. 210; Liebig, Ebendas. Bd. 10, S. 172; Bd. 26, S. 128 u. 162; Bd. 39, S. 77; Stenhouse, Ebendas. Bd. 45, S. 1; Strecker, Ebendas. Bd. 81, S. 248; Bd. 90, S. 328; Knop, Pharm. Centralbl. 1852, S. 417; 1854, S. 855; 1855, S. 657 u. 737; 1856, S. 513; 1857, S. 370; 1860, S. 278. — [2]) Nach Wagner's Angabe ist die Gerbsäure des Sumachs sowie die der Theeblätter verschieden von Gallusgerbsäure.

Digitized by Google

Man stellt die Gerbsäure der Galläpfel leicht rein dar, indem man diese gepulvert in einem Verdrängungsapparate mit gewöhnlichem Alkohol und Wasser enthaltenden Aether extrahirt; die abgeflossene Lösung theilt sich sogleich oder nach Zusatz von ein wenig Wasser in zwei Schichten; die obere Schicht ist Aether, der ein wenig Gerbsäure hauptsächlich Gallussäure, Harze und andere fremde Stoffe gelöst enthält; die untere braune Schicht ist eine concentrirte Lösung von Gerbsäure, welche in gelinder Wärme verdampft wird. Die rückständige rohe Gerbsäure wird im Vacuum getrocknet. Um sie zu reinigen, übergiesst man 1 Thl. derselben mit 1 Thl. Wasser und 2 bis 3 Thln. Aether; nach dem Schütteln entstehen drei Schichten (s. oben); die untere syrupartige Flüssigkeit giebt beim Abdampfen reine Gerbsäure.

Unreine Gerbsäure, das Tannin des Handels, wird erhalten durch Ausziehen der Galläpfel mit einem Gemenge von gleichen Volumtheilen Aether und 90procentigem Alkohol und Verdampfen der extrahirten Flüssigkeit zur Trockne. Es kann nach oben angegebener Weise durch Schütteln mit Aether und Wasser gereinigt werden.

Berzelius fällte aus dem wässerigen Auszug der Galläpfel durch wenig Schwefelsäure zuerst die unreine, durch weiter zugesetzte Schwefelsäure, dann die reine Gerbsäure und zersetzte die letztere durch Erhitzen mit Wasser und kohlensaurem Bleioxyd. Diese Methode giebt in jeder Beziehung ungenügende Resultate.

Die Gerbsäure verändert sich nicht an der Luft im Dunkeln, auch nicht in wässeriger Lösung wenn vor Schimmelbildung geschützt; am Licht färbt sich die Lösung unter Aufnahme von Sauerstoff und Entwickelung von Kohlensäure gelb; auch in der Wärme färbt sie sich leicht, daher die durch Abdampfen in der Wärme erhaltene Säure meistens gelblich ist. Durch ozonisirte Luft bräunt sich die Lösung bald. Die im Vacuum getrocknete Gerbsäure verliert bei 100° nur etwas hygroskopisches Wasser; bei 150° färbt sie sich durch anfangende Zersetzung dunkel; auf 215° erhitzt zerfällt sie grösstentheils in Kohlensäure und Pyrogallussäure [1]) und zurückbleibende Melangallussäure (Metagallussäure oder Galhuminsäure); rasch auf 250° erhitzt bildet sich neben Kohlensäure und Wasser hauptsächlich Melangallussäure [2]):

$$\underbrace{C_{54}H_{22}O_{34}}_{\text{Gerbsäure}} = \underbrace{3\,C_{12}H_6O_6}_{\text{Pyrogallussäure}} + \underbrace{C_{12}H_4O_4}_{\text{Melangallussäure}} + 3\,C_2O_4$$

$$\underbrace{C_{54}H_{22}O_{34}}_{\text{Gerbsäure}} = \underbrace{4\,C_{12}H_4O_4}_{\text{Melangallussäure}} + 3\,C_2O_4 + 6\,HO$$

---

1) S. die Säure, Bd. II, S. 279. — 2) S. d. Bd. II. S. 305.

Digitized by Google

Die Gerbsäure wird durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren zersetzt; wie Liebig fand, bildet sich hierbei Gallussäure [1]); Strecker beobachtete, dass daneben durch Aufnahme der Elemente des Wassers zugleich Zucker entsteht, welcher in feinen Nadeln krystallisirt, sich sonst aber wie Glucose verhält. Die Zersetzung findet in folgender Weise statt:

$$\underbrace{C_{54}H_{22}O_{34}}_{\text{Gerbsäure}} + 8\,HO = \underbrace{3\;C_{14}H_6O_{10}}_{\text{Gallussäure}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker}}$$

In Folge secundärer Zersetzung bilden sich aus der Gallussäure etwas Ellagsäure und aus dem Zucker humusartige Substanzen. Eine ähnliche Spaltung erleidet die Gerbsäure beim Kochen mit überschüssiger schwacher Kalilauge bei Abschluss der Luft, wobei aus dem Zucker sogleich Glucinsäure und Apoglucinsäure entstehen. Auch in den Galläpfeln enthaltenes Ferment bewirkt bei Gegenwart von Wasser leicht das Zerfallen der Gerbsäure in Gallussäure und Zucker, welcher letztere dann sogleich in weinige Gährung übergeht. Die gewöhnliche nicht gereinigte Gerbsäure des Handels enthält noch hinreichend von diesem Ferment, so dass die wässerige Lösung bald in dieser Weise sich zersetzt, leichter auf Zusatz von etwas Galläpfelpulver. In einer mit überschüssigem doppelt-kohlensauren Natron versetzten Lösung der Gerbsäure bildet sich auf Zusatz von Hefe Gallussäure neben Humussubstanzen.

Durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure wird Gerbsäure zu Oxalsäure; auch durch Chromsäure, Uebermangansäure oder Braunstein und Schwefelsäure wird sie rasch zerstört. Sie reducirt besonders beim Erhitzen die Eisenoxyd- und Kupferoxydsalze zu Oxydulsalz, aus Quecksilber- und Silbersalzen scheidet sie langsam, aus Goldchlorid rasch das Metall ab. In Berührung mit wässerigen Alkalien absorbirt Gerbsäure an der Luft Sauerstoff, und färbt sich nach und nach braun; nach Büchner entsteht hierbei Tannoxylsäure. Beim Erhitzen mit schwefligsaurem Natron entsteht neben Gallussäure ein nicht näher untersuchtes Kohlehydrat [2]); durch Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak entsteht Melangallussäure.

Die Gerbsäure verbindet sich mit Stärkmehl, Eiweiss und Eiweisskörpern zu unlöslichen Verbindungen, sie wird durch Leim, sowie durch thierische Haut aus ihren Lösungen gefällt, besonders wenn diese schwach angesäuert sind. Die Gerbsäure verbindet sich mit den Basen und treibt selbst die Kohlensäure aus; ihre Salze haben eine sehr wechselnde Zusammensetzung; die neutralen Salze sind: $3\,MO\,.\,C_{54}H_{19}O_{31}$. Die gerbsauren Alkalien sind in Wasser löslich, die anderen Salze meist unlöslich; die Gerbsäure und die gerbsauren Alkalien fällen daher die meisten Metallsalze, aber nicht die Eisenoxydulsalze; charakteristisch ist die schwarzblaue Fällung der Eisenoxydsalze, und die weisse Fällung durch Brech-

[1]) S. die Säure, Bd. II, S. 288. — [2]) Knop, Chem. Centralbl. 1857, S. 370.

Digitized by Google

weinstein. Auch die meisten organischen Basen fällen die Gerbsäure. Die gerbsauren Salze, besonders die Alkalisalze, ziehen an der Luft rasch Sauerstoff an und färben sich dadurch gelb, zuletzt braun.

Gerbsaures Kali, $2\,KO\,.\,C_{54}H_{22}O_{34}$, wird beim Mischen der weingeistigen Lösungen von Kalihydrat und Gerbsäure in weissen Flocken erhalten, die sich leicht in Wasser lösen, dabei sich aber sogleich grünlich färben. — Aehnlich verhält sich das Natron- und Ammoniaksalz [1]).

Gerbsaurer Baryt, $4\,BaO\,.\,C_{54}H_{23}O_{35}$, bildet sich beim Kochen von Gerbsäure mit kohlensaurem Baryt und Fällen des concentrirten Filtrats mit Weingeist.

Gerbsaures Eisenoxyd scheidet sich als schwarzblauer Niederschlag ab, wenn ein Gemenge von Eisenoxydulsalz und Gerbsäure der Luft ausgesetzt wird (Dinte), sowie beim Versetzen wässeriger Gerbsäurelösung mit Eisenoxydsalz. Die so erhaltenen Niederschläge zeigen nach Wittstein sehr wechselnde Zusammensetzung; nach Pelouze fällt das Salz $3\,Fe_2O_3\,.\,C_{54}H_{19}O_3$ nieder, wenn man zu der wässerigen Gerbsäure Eisenoxydsulfat setzt.

Gerbsäure reducirt immer selbst in der Kälte zugleich einen kleinen Theil des Eisenoxyds; beim Sieden findet vollständige Reduction desselben zu Oxydul statt.

Das gerbsaure Eisenoxyd findet als färbender Bestandtheil der gewöhnlichen Dinte und zur Darstellung vieler schwarzer Farben Anwendung.

Gerbsaures Bleioxyd, $3\,PbO\,.\,C_{54}H_{19}O_{31} + 3\,HO$ nach Strecker ($+ 5\,HO$ nach Pelouze), wird durch Fällen von überschüssiger kalter Gerbsäurelösung mit essigsaurem oder salpetersaurem Blei als weisser Niederschlag erhalten.

$6\,PbO\,.\,C_{54}H_{19}O_{31} + 3\,HO$ ist der durch Fällen von Gerbsäure mit überschüssigem Bleizucker und Auswaschen mit kochendem Wasser erhaltene Niederschlag nach dem Trocknen im Vacuum.

Wird wässerige Gerbsäure zu überschüssiger kochender Bleizuckerlösung gebracht, und der Niederschlag einige Minuten mit der Flüssigkeit gekocht, so ist der Niederschlag ein basisches Salz: $9\,PbO\,.\,C_{54}H_{19}O_{31}$ oder $10\,PbO\,.\,C_{54}H_{19}O_{31}$. Dieses basische Salz zieht beim Trocknen an der Luft Kohlensäure an.

Gerbsaures Antimonoxyd, $SbO_3\,.\,C_{54}H_{22}O_{34} + 3\,HO$, wird durch Fällen von Brechweinstein mit Gerbsäurelösung als weisser gallertartiger, schwerlöslicher auf Zusatz von Salmiak sich leicht absetzender Niederschlag erhalten.

Der Gehalt einer Flüssigkeit an Gallusgerbsäure lässt sich volumetrisch leicht durch Fällung mit Leimlösung (die Abscheidung des Nieder-

---

[1]) Büchner, Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 53, S. 357.

Digitized by Google

schlages wird durch Zusatz von etwas Schwefelsäure, besonders von Alaun beschleunigt) mit Brechweinstein, essigsaurem Blei oder Kupfer, oder Cinchonin bestimmen; man hat weiter die Menge der Gerbsäure bestimmt aus der Menge von Chamäleonlösung oder Jodsäure, welche zu ihrer Zerstörung nöthig ist; Mittenentzwei fand, dass 1 Grm. Gerbsäure in 200 C.C. 2- bis 3procentiger Natronlauge gelöst, 175 C.C. Sauerstoff absorbirt.

Ellagsäure [1]).

Bezoarsäure [2]). — Zusammensetzung: $C_{28}H_6O_{16}$, krystallisirt $C_{28}H_6O_{16} + 4HO$. Die Bildung dieser Säure aus Galläpfeln wurde zuerst von Chevreul beobachtet, von Braconnot und Pelouze näher untersucht; Wöhler und Merklein fanden die in den orientalischen Bezoaren enthaltene, als Bezoarsäure bezeichnete Säure identisch mit der Ellagsäure.

Die Ellagsäure ist ein blassgelbes, aus mikroskopischen durchsichtigen Prismen bestehendes Pulver; sie ist geruch- und geschmacklos, fast unlöslich in Wasser und Aether, und auch in Alkohol wenig löslich.

Zur Darstellung von Ellagsäure lässt man Galläpfelauszug längere Zeit an der Luft stehen, löst die gebildete Gallussäure mit kochendem Wasser, zieht darauf die im Rückstand bleibende Ellagsäure mit verdünnter Kalilauge aus und fällt aus dieser Lösung durch Salzsäure.

Um aus den orientalischen Bezoaren die Ellagsäure abzuscheiden, zerreibt man die von den Kernen befreiten Steine zu Pulver und behandelt letztere bei möglichstem Luftabschluss in der Kälte kurze Zeit mit verdünnter Kalilauge unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses; sobald die Lösung sich geklärt hat, wird sie abgegossen und sogleich mit Kohlensäure gesättigt; es scheidet sich neutrales ellagsaures Kali ab, das bei Einwirkung der Luft leicht grünlich wird, während die Lauge auf Zusatz von Salzsäure auch noch einen Niederschlag, aber von unreiner Ellagsäure giebt, aus welcher durch Behandeln mit Kalilauge und Fällen mit Kohlensäure noch mehr reines Kalisalz erhalten wird. Dieses Salz wird aus luftfreiem kochendem Wasser umkrystallisirt, und darauf durch überschüssige Salzsäure zersetzt.

Die krystallisirte Ellagsäure verliert bei 100° alles Krystallwasser; bei höherer Temperatur wird sie verkohlt; sie löst sich beim Erwärmen

---

[1]) Chevreul, Annales de chim. et phys. (2) Bd. 9, S. 329. — Braconnot, Ebendas. Bd. 9, S. 187. — Pelouze, Ebendas. Bd. 54, S. 369. — Taylor, London and Edinb. Phil. Magaz. 1844, Mai, S. 354. — Wöhler und Merklein, Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 55, S. 129.

[2]) Eine vollständige Zusammenstellung und Kritik der betreffenden zahlreichen Literatur vergl. R. Wagner, Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chemie, 1866, S. 5; Gauhe, Fresenius' Zeitschr., Bd. 3, S. 122; Chem. Centralbl. 1865, S. 48.

Digitized by Google

in concentrirter Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser scheidet sie sich unverändert ab; Salpetersäure verwandelt sie beim Erwärmen in Oxalsäure. In alkalischer Lösung zieht die Ellagsäure rasch Sauerstoff an, sie färbt sich gelb, später blutroth; bei passender Concentration scheiden sich dann nach einiger Zeit schwarze, im durchfallenden Licht dunkelblaue Krystalle von glucomelansaurem Salz ab; bei fortgehender Einwirkung von Sauerstoff zersetzt sich diese Säure schnell weiter in Kohlensäure, Oxalsäure und eine amorphe zerfliessliche Säure, deren Bleisalz braun und unlöslich ist. Eisenchloridlösung färbt sich auf Zusatz von Ellagsäure grünlich, später dunkelblauschwarz unter Reduction zu Eisenoxyduloxydsalz.

Die Ellagsäure bildet mit den Basen Salze; die neutralen haben wahrscheinlich die Formel $2\,MO\,.\,C_{28}H_4O_{14}$; sie giebt aber leicht selbst mit den Alkalien basische Salze.

Die ellagsauren Alkalien sind löslich, die Salze der übrigen Basen meist unlöslich. Die Salze absorbiren besonders in Lösung leicht Sauerstoff, sich dabei allmälig dunkler färbend. Das basische Kalisalz $3\,KO\,.\,C_{28}H_4O_{14}$ fällt als citrongelbes Pulver nieder, wenn Ellagsäure mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat übergegossen wird; es löst sich in Wasser leicht mit tiefgelber Farbe. Aus dieser Lösung fällt Kohlensäure das neutrale Salz $2\,KO\,.\,C_{28}H_4O_{14}$ (?) als ein blassgelbes lockeres Pulver nieder, welches sich an der Luft leicht durch Aufnahme von Sauerstoff färbt. Die Krystalle enthalten Krystallwasser; beim Kochen mit einer gesättigten Salzlösung bildet sich gelbes wasserfreies Salz.

Das basische Natronsalz, $3\,NaO\,.\,C_{28}H_4O_{14}$ (?), scheidet sich beim Erkalten einer siedenden Lösung von Ellagsäure in Natronlauge als voluminöses krystallinisches Pulver ab. Es löst sich leicht in Wasser; durch Einwirkung von Kohlensäure wird das neutrale Salz $2\,NaO\,.\,C_{28}H_4O_{14}$ als hochgelbes krystallinisches Pulver gefällt; dieses Salz ist weniger löslich als das Kalisalz.

Ellagsaures Ammoniumoxyd wird beim Vermischen der Lösungen von ellagsaurem Kali und Chorammonium als grünlich gelbes Pulver erhalten.

Beim Uebergiessen von Ellagsäure mit Barytwasser bildet sich ein citrongelbes selbst in heissem Wasser unlösliches Salz, $3\,BaO\,.\,C_{28}H_4O_{14}$, welches an der Luft sich schnell grün färbt. Aehnlich verhält sich das Kalksalz.

Basisches Bleisalz, $4\,PbO\,.\,C_{28}H_4O_{14}$, wird beim Mischen der alkoholischen Lösung von Ellagsäure und essigsaurem Blei als gelber amorpher nach dem Trocknen gelblich grüner Niederschlag erhalten.

Digitized by Google

Catechugerbsäure [1]).

Die im Handel als Catechu, Catechugummi, *Terra japonica*, vorkommenden Substanzen sind Extracte verschiedener Pflanzen: *Areca Catechu*, *Nauclea Gambir*, *Acacia Catechu* und zum Theil anderer Acaciaarten. Die braunen in kochendem Wasser und in Alkohol grösstentheils löslichen Producte werden zum Färben, zum Gerben und in der Medicin als adstringirende Mittel angewendet; in neuerer Zeit sind sie empfohlen als Mittel, in den Dampfkesseln den Absatz von Kesselstein zu verhindern. Das Catechu enthält neben Catechusäure (s. unten), Farbstoffen und verschiedenen anderen Körpern, eine eigenthümliche Gerbsäure, die Catechugerbsäure, die aber noch nicht rein dargestellt und sehr unvollkommen bekannt ist. Die für diese Säure vorgeschlagenen Formeln: $C_{36}H_{18}O_{16}$, $C_{28}H_{10}O_{12}$ u. a. m. haben geringen Werth, da keinerlei Garantie für die Reinheit der untersuchten Substanz vorliegt. Die Versuche zur Darstellung von Catechugerbsäure durch Fällen der wässerigen Lösung des Catechu durch Schwefelsäure, oder durch Ausziehen des Catechu mittelst Aether, nach der bei der Gallusgerbsäure angegebenen Methode geben eine mit Catechusäure gemengte Gerbsäure, die adstringirend schmeckt, in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist, Leimlösung, aber nicht Brechweinstein fällt, und mit Eisenoxydsalzen einen grasgrünen Niederschlag erzeugt. Diese Gerbsäure oxydirt sich in Lösung rasch an der Luft, sie wird beim Erhitzen zersetzt, es bildet sich aber keine Pyrogallussäure; beim Erhitzen mit Schwefelsäure bildet sich kein Zucker. Die Catechugerbsäure wird aus wässeriger Lösung durch überschüssige Mineralsäuren gefällt; sie bildet mit den Basen Salze, die sich an der Luft rasch durch Oxydation braun färben.

Catechusäure.

Catechin, Tanningensäure, Deuterocatechusäure [2]). Die Zusammensetzung dieser im Catechu enthaltenen, von Nees von Esenbeck entdeckten Säure, welche auch im Waldmeister, *Asperula odorata* enthalten sein soll, ist nicht mit Sicherheit bekannt; sie ist nach Dellfs $C_{14}H_7O_7$; nach Laurent $C_{18}H_{10}O_{10}$; nach Zwenger $C_{20}H_9O_8$; nach Svanberg $C_{20}H_9O_9$; nach Neubauer $C_{34}H_{18}O_{14}$; nach ihm findet sich

[1]) Berzelius, Lehrbuch 3te Aufl., Bd 6, S. 350; — Pelouze, Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 10, S. 385; — Neubauer, Ebendas. Bd. 96, S. 337.

[2]) Nees von Esenbeck, Buchner's Repert. Bd. 23, S. 169; Bd. 43, S. 337; Bd. 45, S. 457; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 1, S. 343. Svanberg, Ebendas. Bd. 24, S. 215; Poggend. Annal. Bd. 39, S. 161. Wackenroder, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 31, S. 72; Bd. 38, S. 306. Zwenger, Ebendas. Bd. 37, S. 320. Neubauer, Ebendas. Bd. 96, S. 337. Kraut und van Delden, Ebendas. Bd. 128, S. 285. Malin, Ebendas. Bd. 134, S. 118.

Digitized by Google

in den verschiedenen Catechusorten immer die gleiche Säure; nach Strecker sind in den verschiedenen Catechusorten zwei homologe, wenn zusammen vorkommend schwierig zu trennende Säuren, die Deuterocatechusäure, $C_{16}H_8O_8$, und die Tritocatechusäure, $C_{18}H_{10}O_8$, enthalten. Die Analysen von Svanberg (62,0 C und 4,7 H), Zwenger (6,17 C und 4,3 H) und Neubauer (61,2 C. und 5,2 H) stimmen freilich nicht untereinander und nicht mit den letzteren Formeln. Kraut und van Delden nehmen nach ihren Untersuchungen die Formel $C_{24}H_{12}O_{10}$ für das bei 100° getrocknete Catechin an; das lufttrockene Catechin $= C_{24}H_{12}O_{10} + 4\,HO$. Diese Formel (61,0 C und 5,1 H) stimmt wenigstens mit Neubauer's Analyse. Hlasiwetz hat nach der Zusammensetzung des Catechins die Formel $C_{38}H_{18}O_{16}$ berechnet.

Das Catechin krystallisirt in weissen seideglänzenden sehr feinen Nadeln, die sich bei 17° in 1133 Thln., bei Siedhitze in 2 bis 3 Thln. Wasser lösen; es ist in 5 bis 6 Thln. kaltem und 2 bis 3 Thln. kochendem Alkohol und in 7 bis 8 Thln. heissem Aether löslich.

Zur Darstellung der Catechusäure wird Catechugummi einige Mal mit kaltem Wasser digerirt und nach dem Abwaschen der Rückstand mit dem achtfachen Wasser gekocht; aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten Catechusäure ab, die durch Behandlung mit ganz reiner kalk- und eisenfreier Thierkohle gereinigt wird. Oder man fällt die Lösung der Säure fractionirt mit Bleiessig, sammelt den später erhaltenen reinen Niederschlag und zersetzt ihn nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff. Die Krystalle werden im Vacuum getrocknet. Das krystallisirte Catechin enthält Krystallwasser, welches beim Trocknen im Wasserstoffgasstrom bei 100° fortgeht; das getrocknete Catechin verliert, längere Zeit auf 100° erhitzt, indem es sich gelb färbt, etwas Wasser; es ist dann $C_{72}H_{34}O_{28}$ $(= 3\,C_{24}H_{12}O_{10} - 2\,HO)$; nach Zwenger soll das bei 100° getrocknete Catechin bis 127° erhitzt unter Schmelzen, ohne sich zu zersetzen, noch 4,3 Proc. Wasser verlieren. Stärker erhitzt wird das Catechin vollständig zerstört; es bildet neben empyreumatischen Producten Kohlensäure und Wasser, Brenzcatechin und Kohle (s. Bd. I, S. 447). Die Catechusäure verändert sich trocken an der Luft nicht; im feuchten Zustande absorbirt sie Sauerstoff und färbt sich, und hat dann die Eigenschaft, Leim zu fällen; diese Umwandlung erfolgt immer nur von einem kleinen Theil; ob sich Catechugerbsäure bildet, ist zweifelhaft. Concentrirte Salpetersäure löst Catechin mit gelbrother Farbe, beim Erhitzen bildet sich Oxalsäure; concentrirte Schwefelsäure giebt damit eine dunkelrothe Lösung, die beim Erhitzen schwarz wird. In verdünnten Mineralsäuren löst sie sich ohne Zersetzung, beim längeren Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich ein zimmtfarbiger Körper, das Catechuretin, $C_{34}H_{20}O_{20}$ nach Neubauer; nach Kraut und van Delden wird dieser Körper leichter erhalten, wenn man in eine siedende weingeistige Lösung von Catechin gleichzeitig Salzsäuregas und Wasserstoffgas leitet; die Masse erstarrt bei fortgesetzter Behandlung zu einem

Digitized by Google

Brei, der mit Weingeist und mit kochendem Wasser ausgewaschen und bei 100° im Wasserstoffstrom getrocknet wird; es ist dann $C_{24}H_{10}O_8$ (und danach isomer mit der Piperinsäure von Strecker); lufttrocken ist es $2C_{24}H_{10}O_8 + 7HO$. Das Catechuretin ist das einzige hier auftretende Zersetzungsproduct, und aus dem Catechin einfach durch Ausscheidung von Wasser entstanden.

Das in Wasser vertheilte Catechin giebt mit etwas überschüssigem Brom versetzt ein röthlich gelbbraunes, in Wasser unlösliches Pulver, das Bromcatechuretin, $C_{24}Br_4H_6O_8$.

Mit Kalihydrat geschmolzen, zerfällt das Catechin nach Malin in Protocatechusäure (s. Bd. II, S. 663) und Phloroglucin; Hlasiwetz nimmt an, was noch nicht erwiesen ist, dass der Process hier folgender sei:

$$\underbrace{C_{38}H_{18}O_{16}}_{\text{Catechin}} + 4O = \underbrace{C_{14}H_6O_8}_{\text{Protocatechusäure}} + \underbrace{2C_{12}H_6O_6}_{\text{Phloroglucin}}$$

In mit kaustischem Alkali versetzter Lösung oxydirt sich das Catechin durch Aufnahme von Sauerstoff rasch an der Luft, die Lösung wird roth und bald schwarz, und enthält dann Japonsäure, $C_{24}H_8O_{10}$ nach Svanberg, eine schwarze amorphe Substanz, die sich wenig in Wasser, leicht in Alkali löst; die alkalische Lösung fällt die meisten Metallsalze; die dunkeln, zuweilen schwarzen Niederschläge sind theilweise selbst in verdünnter Salpetersäure nicht löslich.

Bei Einwirkung von Luft auf eine in kohlensaurem Alkali gelöste Catechusäure bildet sich eine rothe Lösung; aus dieser lässt sich eine amorphe Substanz abscheiden, welche Svanberg Rubinsäure nennt, weil das Kalisalz sich mit rother Farbe in Wasser löst, und die Erd- und Metallsalze mit rother Farbe fällt; an der Luft soll die Rubinsäure sich bald in Japonsäure verwandeln; doch ist sie nach der Zusammensetzung, welche Svanberg angiebt ($C_{18}H_6O_{10}$), reicher an Sauerstoff als Japonsäure ($C_{24}H_8O_{10}$). Es ist wahrscheinlich, dass die untersuchten Substanzen nicht rein waren.

Die Catechusäure reducirt die Salze von Quecksilber, Silber, Gold und Platin schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen.

Sie verbindet sich mit den Basen; es ist aber schwierig, reine Salze darzustellen; sie fällt nicht Kalk- oder Barytwasser; mit neutralem und mit basischem Bleiacetat bilden sich weisse Niederschläge, die sich an der Luft allmälig färben und beim Trocknen bräunlich werden; sie fällt die Eisenoxyduloxydsalze blaugrün bis blauschwarz, die Eisenoxydsalze grün, nur das essigsaure Eisenoxyd wird schwarzblau gefällt. Das Catechin fällt die Lösungen von Brechweinstein, von organischen Basen, von Leim und Stärkmehl nicht.

Die durch Einwirkung des Sauerstoffs auf Catechusäure in alkalischer Lösung entstehende Japonsäure bleibt nach Neutralisiren mit Essigsäure,

Digitized by Google

Eindampfen und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol als Kalisalz zurück; beim vorsichtigen Zusatz von Salzsäure bleibt Japonsäure als schwarze Masse zurück, $C_{24}H_8O_{10}$ nach Svanberg; diese Säure mit Alkali neutralisirt, fällt die meisten Metallsalze.

Moringerbsäure[1]).

Maclurin. Eine im Gelbholz (von *Macluria tinctoria*) enthaltene Gerbsäure, von Wagner zuerst untersucht. — Zusammensetzung: nach Wagner $C_{28}H_8O_{16}$, danach isomer mit Morin; nach Hlasiwetz und Pfaundler $C_{26}H_{10}O_{12} + 2\,HO$; die rationelle Formel wäre nach ihm wahrscheinlich $\left.\begin{matrix} C_{14}H_4O_4 \\ H \, . \, C_{12}H_5O_4 \end{matrix}\right\} O_4$. Delffs hält sie für mit etwas Gerbsäure und Farbstoff verunreinigtes Morin.

Die Moringerbsäure ist ein hellgelbliches aus mikroskopischen durchsichtigen Nadeln bestehendes Pulver; sie schmeckt süsslich adstringirend, löst sich in 6,4 Thln. Wasser von 20° oder 2,14 Thln. siedendem Wasser, sie löst sich leichter in Weingeist und auch in Aether, ist unlöslich in Terpentinöl.

Die in der Mitte der Stämme von Gelbholz sich findenden schmutziggelben Massen von krystallinischem Bruch bestehen hauptsächlich aus unreiner Moringerbsäure; durch Auskochen mit Wasser und Umkrystallisiren zuletzt aus Salzsäure haltendem Wasser wird reine Moringerbsäure erhalten. Die beim Auskochen von Gelbholz mit Wasser nach dem Auskrystallisiren des Morins bleibenden Mutterlaugen geben beim Eindampfen auf Zusatz von Salzsäure Moringerbsäure, die aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser umkrystallisirt wird. Oder man löst die Krystalle in Wasser mit Zusatz von etwas Essigsäure und essigsaurem Blei, und scheidet dann das Blei mit Schwefelwasserstoff ab, wobei das Schwefelblei den Farbstoff mit niederreisst, das Filtrat giebt beim Abdampfen reine Moringerbsäure.

Die Moringerbsäure verliert erst bei 130° bis 140° das Krystallwasser und ist dann $C_{26}H_{10}O_{12}$; sie schmilzt bei 200° und zersetzt sich über 250°; bei der trocknen Destillation bilden sich hauptsächlich Brenzcatechin und Phenyloxydhydrat. Den Geruch nach letzterem Körper soll auch die wässerige Lösung von Moringerbsäure zeigen, wenn sie einige Zeit dem Sonnenlicht ausgesetzt war. Mit verdünnter Schwefelsäure und Zink gekocht, wird die Lösung erst hochroth, dann weingelb und

[1]) Wagner, Journ. für prakt. Chemie. Bd. 51, S. 82; Bd. 52, S. 449; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 76, S. 347; Bd. 80, S. 315; Chem. Centralbl. 1851, S. 33, 385 u. 406; 1862, S. 399. Delffs: Jahresber. 1860, S. 278. Hlasiwetz und Pfaundler, Wien. akad. Bericht. Bd. 48, (2) S. 10; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 127, S. 357; Journ. für prakt. Chemie. Bd. 94, S. 74; Jahresber. 1862, S. 501; 1863, S. 595; 1864, S. 558.

Digitized by Google

enthält nun neben Phloroglucin eine eigenthümliche Substanz, das Machromin (s. unten). Mit Wasser und Natriumamalgam zusammengebracht erleidet die Moringerbsäure Zersetzung, es entsteht Phloroglucin und ein amorpher, in Wasser, Alkohol und Aether löslicher Körper, dessen Zusammensetzung annähernd der Formel $C_{28}H_{12}O_{10}$ entspricht, der demnach aus der Protocatechusäure ($C_{14}H_6O_8$) durch Aufnahme von Wasserstoff und unter Abscheidung von Wasser entstanden sein kann. Dieser Körper wird durch Eisenchlorid grasgrün und auf Zusatz von kohlensaurem Natron roth gefärbt; er reducirt alkalische Kupferlösung und Silberlösung und giebt bei der trocknen Destillation Brenzcatechin.

Kochende concentrirte Salzsäure zersetzt die Moringerbsäure unter Bildung von moderartigen Substanzen und Verbreitung des Geruchs nach Phenylalkohol; verdünnte Salzsäure giebt beim längeren Kochen Rufimorinsäure. Dasselbe Product scheidet sich beim Stehen der braungelben Lösung von Moringerbsäure in concentrirter Schwefelsäure ab. Beim Kochen mit Salpetersäure bildet sie Oxypikrinsäure. Moringerbsäure entzündet sich beim Zusammenreiben mit Bleihyperoxyd; sie reducirt Quecksilberoxyd- und Kupferoxydsalze zu Oxydul, Silberoxyd und Goldchlorid unter Abscheidung von Metall. Wird sie mit Kalilauge eingedampft und vorsichtig erhitzt, so entstehen unter Aufnahme der Elemente des Wassers Protocatechusäure und Phloroglucin:

$$\underbrace{C_{26}H_{10}O_{12}}_{\text{Moringerbsäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_{14}H_6O_8}_{\text{Protocatechusäure}} + \underbrace{C_{12}H_6O_6}_{\text{Phloroglucin}}$$

Beim Erhitzen der Moringerbsäure mit Essigsäurechlorid in einem zugeschmolzenen Rohr auf 100°, entsteht Acetylmoringerbsäure: $C_{26}H_9(C_4H_3O_2)O_{12} + HO$, ein in Wasser unlösliches Oel.

Die Moringerbsäure löst sich in reinen und kohlensauren wässerigen Alkalien mit gelber Farbe; unter Absorption von Sauerstoff färbt die Lösung an der Luft sich rasch dunkelbraun. Die Gerbsäure zersetzt beim Kochen die kohlensauren Alkalien unter Entwickelung von Kohlensäure; sie fällt Brechweinstein gelbbraun, Zinnchlorür gelb, Eisenoxyduloxyd- und Eisenoxydsalze schwarzgrün; sie wird durch Leimlösung vollständig gefällt.

Moringerbsaurer Kalk, $CaO . 2\,C_{18}H_6O_8 + HO$ (nach Wagner); wird durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Kalk erhalten, die sich bildenden gelben Flocken werden in Weingeist gelöst und durch Wasser gefällt. Das Salz ist ein gelbes krystallinisches Pulver.

Moringerbsaures Bleioxyd, $4\,PbO . 3\,C_{18}H_7O_9$ nach Wagner, $2\,PbO . C_{26}H_9O_{11} + 4\,HO$ nach Hlasiwetz und Pfaundler. Das Salz wird beim Kochen von Moringerbsäure mit Bleioxydhydrat oder essigsaurem Bleioxyd als gelbes krystallinisches Pulver erhalten. Wird gelöste Moringerbsäure mit essigsaurem Blei gefällt und der Nieder-

Digitized by Google

schlag mit Wasser gekocht, so scheidet sich das Salz aus dem gelben Filtrat in Krystallblättchen ab, während der ungelöste Theil des Salzes auch krystallinisch geworden und dann in Wasser fast unlöslich ist.

Machromin.

Von Hlasiwetz und Pfaundler dargestelltes Zersetzungsproduct der Moringerbsäure. — Zusammensetzung: $C_{28}H_{10}O_{10}$.

Da es aus der Moringerbsäure neben Phloroglucin entsteht, so kann es als Zersetzungsproduct der Protocatechusäure angesehen werden, und wird sich dann durch Aufnahme von Wasserstoff bilden:

$$2\,C_{14}H_6O_8 + 4\,H = C_{28}H_{10}O_{10} + 6\,HO.$$

Aus fertig gebildeter Protocatechusäure es darzustellen, ist nicht gelungen.

Das Machromin bildet eine farblose Masse, aus mikroskopischen durchsichtigen Krystallnadeln bestehend, die sich sehr schwer in Wasser und Weingeist, etwas leichter in Aether lösen.

Zur Darstellung dieses Körpers erhitzt man Moringerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure und Zink, versetzt die weingelbe Lösung mit $^1/_3$ Vol. Alkohol und schüttelt mit Aether, verdampft die Aetherlösung und fällt den Rückstand nach Zusatz von Wasser mit essigsaurem Blei, wobei Phloroglucin in Lösung bleibt; der Bleiniederschlag wird bei möglichstem Luftabschluss abgewaschen, in heissem Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt: das Schwefelblei wird mit verdünntem Alkohol ausgezogen und das Filtrat im Vacuum verdampft; die so erhaltene Krystallmasse wird wiederholt aus siedendem Branntwein umkrystallisirt.

Das krystallisirte Machromin färbt sich an Luft und Licht, besonders in der Wärme leicht blau; die heiss bereitete wässerige Lösung färbt sich an der Luft veilchenblau, worauf Salzsäure einen amorphen indigblauen Körper abscheidet. Das Machromin löst sich in concentrirter Schwefelsäure; die zuerst röthliche Lösung wird bald gelb und beim Erwärmen smaragdgrün, danach beim Uebersättigen mit Alkali violett. Die mit Ammoniak oder reinem Kali versetzte Lösung von Machromin färbt sich an der Luft bald blau; Eisenschlorid färbt die verdünnte alkoholische Lösung des Machromins zuerst violett, dann tiefblau; der in dieser Lösung enthaltene blaue Körper hat fast die gleiche Zusammensetzung wie das Machromin, durch Behandlung mit Zink und Säure oder mit Natriumamalgam wird er wieder zu Machromin reducirt. Die alkalische Kupferlösung oder ammoniakalische Silberlösung wird durch Machromin reducirt.

Digitized by Google

Rufimorinsäure.

Zersetzungsproduct der Moringerbsäure[1]). — **Zusammensetzung:** $C_{16}H_7O_9$; die zuerst ausgesprochene Vermuthung, dieser Körper könne mit der Carminsäure identisch sein, ist von Wagner selbst als unbegründet zurückgenommen. Bolley hat die abweichenden Reactionen beider Säuren gezeigt.

Die Rufimorinsäure ist zerrieben ein rothes Pulver, das sich wenig in reinem Wasser, leicht nach Zusatz von wenig Ammoniak löst; sie ist leicht in Weingeist, aber wenig in Aether löslich. Zur Darstellung der Rufimoringerbsäure wird Moringerbsäure mit concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben; die nach längerem Stehen abgeschiedene rothe Masse wird mit kaltem Wasser abgewaschen und in kochendem Weingeist gelöst; nach dem Verdunsten des meisten Alkohols wird das Filtrat in überschüssiges Wasser gegossen, worauf man die voluminösen rothen Flocken mit Wasser abwäscht, auspresst und in der Kälte trocknet.

Die Rufimorinsäure giebt bei der trocknen Destillation Brenzcatechin; beim Kochen mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Oxypikrinsäure, beim Erhitzen mit Alkalien zuerst Moringerbsäure und dann Zersetzungsproducte der letzteren. Sie löst sich in Salzsäure und in concentrirter Schwefelsäure, und wird aus dieser Lösung durch Wasser nicht wieder vollständig gefällt. Sie löst sich in Alkalien mit weinrother Farbe, die Lösungen entfärben sich an der Luft langsam; die gelösten Alkalisalze fällen die Barytsalze, Thonerdesalze, Bleisalze und Quecksilberoxydulsalze meistens als schmutzigrothe oder braunrothe Niederschläge, die, weil missfarbig, für die Färberei unbrauchbar sind; Rufimorinsäure färbt Eisenchlorid grün ohne es zu fällen, und fällt Silbersalze nicht.

Rufimorinsaures Bleioxyd, wahrscheinlich $2PbO . C_{16}H_7O_9$, ist ein dunkel scharlachrother, nach Bolley schmutzigrother Niederschlag, der sich in Essigsäure wie in Kalilauge löst.

Rufimorinsaures Kupferoxyd, wahrscheinlich $3CuO . 2C_{16}H_7O_9$, wird aus essigsaurem Kupfer in braunrothen Flocken gefällt.

Morin.

Morinsäure[2]). Ein farbloser im Gelbholz enthaltener Körper, von Chevreul zuerst dargestellt, danach von Wagner, später von

---

[1]) Wagner, Journ. für prakt. Chem. Bd. 52, S. 462; Bd. 91, S. 505; Chem. Centralbl. 1864, S. 989. Bolley, Ebendas. 1864, S, 989; Journ. für prakt. Chem. Bd. 91, S. 242.

[2]) Chevreul, Journ. de chim. med. Bd. 6, S. 158. Wagner, Journ. für prakt. Chemie, Bd. 51, S. 82; Bd. 52, S. 449; Chem. Centralbl. 1851, S. 33, 385 u. 406; 1862 S. 399; Jahresber. 1862, S. 501; 1861 S. 594; 1864 S. 556. Hlasiwetz und Pfaundler, Wien. Akad. Ber. Bd. 48 (2). S. 10; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 127, S. 352; Journ. für prakt. Chemie Bd. 94, S. 65; Jahresber. 1862, S. 501; 1863, S. 594; 1864, S. 557.

Digitized by Google

Hlasiwetz und Pfaundler genau untersucht. — Zusammensetzung: nach Wagner $C_{18}H_8O_{10}$ und demnach isomer mit Moringerbsäure; nach Hlasiwetz und Pfaundler $C_{24}H_8O_{10} + 2HO$; bei 200⁰ getrocknet $C_{24}H_8O_{10}$; nach Delffs $C_{14}H_7O_8$.

Die Morinsäure bildet ein weisses krystallinisches Pulver, aus schwachem Alkohol krystallisirt, mehrere Linien lange glänzende Nadeln, von schwach bitterem Geschmack; sie löst sich in 4000 Thln. kaltem und etwa 1100 Thln. kochendem Wasser, leicht in Weingeist und auch in Aether (nach Hlasiwetz und Pfaundler schwer in Aether); sie ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und ätherischen Oelen.

Zur Darstellung des Morins kocht man Gelbholz mit Wasser aus, und dampft die Lösung bis auf weniger als das Gewicht des angewandten Holzes ein; der beim längeren Stehen sich abscheidende gelbe Satz wird in kochendem Weingeist gelöst, und das Filtrat mit überschüssigem Wasser gemengt; es scheidet sich Morinkalk ab, der durch wiederholtes Auflösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigt wird; der reine trockne Niederschlag wird dann unter Zusatz von 0,12 Thln. seines Gewichts krystallisirter Oxalsäure in Weingeist gelöst, das Filtrat mit Wasser gemengt, und der Niederschlag durch nochmalige Behandlung mit Weingeist und Wasser oder durch Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol gereinigt und zuletzt bei Abschluss der Luft getrocknet.

Das krystallisirte Morin verliert sein Krystallwasser bei 100⁰ bis 120⁰ erst nach längerer Zeit vollständig, leichter bei 180⁰ bis 200⁰. Es zersetzt sich unter theilweiser Sublimation erst bei 300⁰, wobei Brenzcatechusäure und Phenylalkohol entstehen. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe, wobei sich ein Geruch nach Castoreum zeigt; beim Erhitzen der Lösung wird Phenylalkohol erhalten. Mit starker Salpetersäure erhitzt giebt es Oxypikrinsäure. Mit Brom zusammengerieben bildet sich Brommorin, $C_{24}H_7Br_3O_{12}$, welches aus Alkohol in mikroskopischen Nadeln krystallisirt. Mit Kalihydrat geschmolzen wird Morin zerlegt unter Bildung von Phloroglucin und etwas Oxalsäure. Die saure wässerige Lösung von Morin wird durch Einwirkung von Natriumamalgam zuerst blau, dann grün, zuletzt gelb, sie enthält dann Phloroglucin. Die saure alkoholische Lösung färbt sich durch Natriumamalgam zuerst roth, sie enthält dann Isomorin; nach dem Verschwinden der rothen Farbe enthält die Lösung wieder Phloroglucin. Das rothe Isomorin geht beim Erhitzen der alkoholischen Lösung schon für sich, leichter bei Zusatz von etwas Alkali wieder in Morin über.

Das Morin reducirt alkalische Kupferlösung beim Erwärmen unter Abscheidung von Oxydul, ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte unter Abscheidung von Metall.

Trocknes Morin absorbirt an der Luft leicht Ammoniak und färbt sich dadurch gelb; im trocknen Ammoniakgas färbt es sich intensiv gelb und nimmt um 12,3 Proc. an Gewicht zu; es löst sich in reinen und kohlensauren Alkalien mit gelber Farbe und wird aus diesen Lösungen

Digitized by Google

durch Säuren wieder gefällt. Die alkalischen Lösungen absorbiren an der Luft Sauerstoff und färben sich dann gelbbraun. Es fällt die Eisenoxydulsalze olivengrün, die Eisenoxydsalze nach Wagner granatroth, nach Hlasiwetz tief olivengrün, Zinnchlorür citrongelb, Alaunlösung nach Zusatz von Ammoniak hellgelb.

Morin-Kali, KO . $C_{24}H_9O_{11}$, krystallisirt aus der warmen Lösung von Morin in kohlensaurem Kali in gelben, nach dem Trocknen grünlich braunen Nadeln, die sich nur aus einer Lösung von kohlensaurem Kali umkrystallisiren lassen.

Morin-Natron verhält sich wie das Kalisalz.

Morin-Kalk, CaO . $C_{36}H_{12}O_{16}$ + HO nach Wagner, scheidet sich aus dem Gelbholzdecoct ab und krystallisirt aus Alkohol in schwefelgelben Krystallen.

Durch Fällen von Morin-Kali mit Chlorcalcium entsteht ein gelber Niederschlag. CaO . $C_{24}H_9O_{11}$ (Hlasiwetz).

Morin-Zinkoxyd, ZnO . $C_{24}H_9O_{11}$, bildet sich beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Morin mit Zink und etwas Schwefelsäure in citrongelben Nadeln, die sich in heissem Alkohol, aber nicht in Wasser lösen.

Morin-Bleioxyd. Morin mit essigsaurem Blei in weingeistiger Lösung zusammengebracht, giebt einen hellgelben Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung.

Chinagerbsäure[1]).

Die Chinarinden enthalten neben verschiedenen anderen Säuren Chinasäure u. s. w., auch Gerbstoff; ob in den verschiedenen Rinden überall der gleiche Gerbstoff sich findet, lässt sich bei der unvollständigen Kenntniss dieser Stoffe nicht sagen.

Nach Reichardt ist die Chinagerbsäure in den verschiedenen Rinden in sehr ungleicher Menge enthalten, während die Huanocorinde nur 0,5 davon enthält, führt die rothe Chinarinde etwa 3,2 Proc. Gerbstoff.

Die Chinagerbsäure ist eine hellgelbe zerreibliche hygroskopische Substanz, die sich auch in Weingeist und Aether löst. .

Zur Darstellung wird die Abkochung von Chinarinde zuerst mit etwas gebrannter Magnesia versetzt, das Filtrat mit Bleizucker gefällt und der ausgewaschene Niederschlag in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält unreine Gerbsäure, sie wird mit Bleiessig versetzt, der Niederschlag nach dem Auswaschen in Essigsäure gelöst und das Filtrat mit Ammoniak gefällt. Der so erhaltene Niederschlag wird in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff behandelt;

---

[1]) Berzelius, Lehrb. der Chemie 5te Aufl., Bd. IV, S. 467. Schwarz, Wien. Akad. Berichte Bd. 7, S. 247; Journ. für prakt. Chemie Bd. 56, S. 77. Reichardt, Die chemischen Bestandtheile der Chinarinden. Braunschweig 1855. Schwetzschke u. Sohn.

Digitized by Google

aus dem Filtrat entfernt man den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch etwas Bleizuckerlösung und dampft dann im Vacuum über Schwefelsäure neben einem befeuchteten Gemenge von Kalk und Eisenvitriol ab.

Der Chinagerbstoff färbt sich schon bei 100^0 allmälig dunkelroth unter Bildung eines rothbraunen Harzes; bei der trocknen Destillation bildet sich Phenylsäure und Brenzcatechin. Die wässerige Lösung der Chinagerbsäure absorbirt für sich, wie nach Zusatz von Alkali rasch Sauerstoff und besonders in der Wärme unter Bildung von Chinaroth (s. unten). Concentrirte Salzsäure scheidet in der Siedhitze ein rothes Zersetzungsproduct ab, das sich in wässerigen Alkalien mit grüner Farbe löst. Concentrirte wässerige Lösungen der Gerbsäure werden durch concentrirte Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag ist in Wasser löslich. Die Chinagerbsäure verbindet sich mit den Basen zu leicht veränderlichen Salzen; sie fällt die Eisenoxydsalze dunkelgrün, Brechweinstein graugelb; gegen Leim, Eiweiss, Stärke und organische Basen verhält sie sich wie die Gallusgerbsäure.

Die Chinagerbsäure ist in dem Chinaextract und der Chinatinctur der Pharmokopöen erhalten; in ihrer leichten Veränderlichkeit verhält sie sich ähnlich wie Pyrogallussäure und könnte wie diese verwendet werden.

Chinaroth. Ein in den Chinarinden allgemein vorkommender Bestandtheil [1]), wahrscheinlich Zersetzungsproduct der Chinagerbsäure; findet sich in den meisten Rinden zu 1 bis 2 Proc., in der *China rubra* über 4 Proc. — Zusammensetzung nach Schwarz $C_{12}H_7O_7$, nach Boissenot $C_{14}H_8O_{10}$.

Das Chinaroth ist eine amorphe chokoladebraune, dunkel- oder rothbraune Masse, es ist kaum löslich in Wasser, löst sich leicht mit rothbrauner Farbe in Alkohol und Aether, in alkalischen Flüssigkeiten und in concentrirter Essigsäure.

Das Chinaroth wird aus der Chinarinde durch Ausziehen mit Alkohol unter Zusatz von Salzsäure oder durch Ausziehen mit wässerigem Ammoniak oder durch Auskochen mit Kalkmilch erhalten. Zur Darstellung wird die mit Wasser ausgekochte Königschinarinde mit Ammoniak ausgezogen, das Filtrat mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag nach dem Abwaschen mit Kalkmilch gekocht, wobei chinovasaurer Kalk sich löst, während Chinaroth mit Kalk ungelöst zurückbleibt; durch Auswaschen mit Wasser und Salzsäure, Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure, Lösen des Rückstandes in Alkohol und Verdampfen des Filtrats zur Trockne wird das Chinaroth rein erhalten. Es zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwickelung einer reichlichen Menge schön rother Dämpfe; das Destillat enthält neben Pyrogallussäure (?) eine carminrothe

---

[1]) Berzelius, Lehrb. 5te Aufl., Bd. 4, S. 469. Pelletier et Caventou, Annal. de chim. et de phys. (2) Bd. 15, S. 315. Schwarz, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 80, S. 332. Boissenot, Journ. de pharm. (3) Bd. 25, S. 199.

Digitized by Google

aromatisch riechende Substanz, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und in alkalischen Flüssigkeiten löslich ist.

Chinovagerbsäure. Eine bis jetzt aus der *China nova Surinamensis*, vielleicht auch in anderen Rinden vorkommende Gerbsäure, von Hlasiwetz untersucht; nach ihm $2HO . C_{28}H_{16}O_{14}$, demnach mit der Caffeegerbsäure isomer.

Die Chinovagerbsäure ist ein amorphes gelbliches Pulver, in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich. Zur Darstellung der Säure wird das Decoct der Rinde zuerst mit Bleizucker und danach das Filtrat fractionirt mit Bleiessig gefällt; nachdem zuerst Chinovabitter und andere fremden Stoffe abgeschieden sind, fällt später isabellfarbenes chinovagerbsaures Blei, welches in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird; die Flüssigkeit mit Bleizuckerlösung versetzt und nach dem Filtriren mit Alkohol gefällt, giebt chinovagerbsaures Blei; durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats in einem Strom von Kohlensäure wird die reine Gerbsäure dargestellt.

Die Chinovagerbsäure wird beim Erhitzen zersetzt; sie oxydirt sich in Wasser gelöst leicht an der Luft, rascher noch bei Zusatz von Alkali, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich eine die alkalische Kupferlösung leicht reducirende Substanz; die wässerige Lösung geht bei 15° auch schnell in Gährung über; vielleicht zerfällt die Chinovagerbsäure in Chinovaroth und in ein Kohlehydrat:

$$3(C_{28}H_{16}O_{14}) = 3(C_{24}H_{12}O_{10}) + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Kupferoxydhydrat bildet mit Chinovagerbsäure unter Zersetzung das Kupferoxydulsalz einer Säure, $C_{28}H_{16}O_{18}$. Silber- und Goldsalze werden leicht reducirt.

Die Chinovagerbsäure giebt mit den Alkalien leicht lösliche an der Luft sich schnell oxydirende Salze; die Säure färbt Eisenoxydsalze intensiv dunkelgrün, sie fällt weder Brechweinstein noch Leimlösung, ist danach eigentlich keine Gerbsäure.

Chinovaroth. Das in der *China nova*, vielleicht auch in der *China rubra* enthaltene Chinaroth. — Zusammensetzung nach Hlasiwetz: $C_{24}H_{12}O_{10}$. Hlasiwetz vermuthet, es sei ein Zersetzungsproduct der Chinovagerbsäure.

Das Chinovaroth ist eine harzartige glänzende schwarze Masse, die ein dunkelrothes Pulver giebt; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether oder alkalischen Flüssigkeiten.

Das Chinovaroth fällt aus dem wässerigen oder alkoholischen Auszug der *China nova* mit Bleizucker zuerst nieder; oder kann aus der Rinde durch Ammoniak ausgezogen und durch Salzsäure gefällt werden. Es unterscheidet sich von der Chinovagerbsäure dadurch, dass Eisenchlorid keine merkliche Färbung hervorbringt.

Digitized by Google

Chinovin. Chinovabitter, Chinovasäure, *Acide Chinovique* (von Pellétier und Caventou), Esenbeckin, Chiococcasäure (?), $C_{38}H_{30}O_{10}$ nach Schnedermann; $C_{60}H_{48}O_{16}$ nach Hlasiwetz, der es als einen den Glucosiden ähnlichen Körper erkannte. Dieser Körper findet sich in der *China nova* und in den meisten echten Chinarinden (Winckler), auch in der Rinde von *Esenbeckia febrifuga* (Buchner); es entsteht durch Zersetzung der Caincasäure (Hlasiwetz) und durch Spaltung des Saponin (Rochleder und Schwarz).

Das Chinovabitter ist eine amorphe gummiartige Masse, zerrieben ein weisses Pulver von stark bitterm Geschmack, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Schnedermann zieht Königschinarinde zuerst einmal mit Wasser aus, kocht den Rückstand mit Kalkmilch, und fällt das Filtrat mit Salzsäure; die so erhaltenen braunen Flocken werden mit Ammoniak oder Kalkmilch gelöst, durch Thierkohle entfärbt und mit Salzsäure in der Wärme wieder gefällt. Das Chinovabitter wird dann mit 60procentigem warmem Weingeist ausgezogen und das Filtrat durch Wasser wieder gefällt.

Das Chinovin wird durch Erhitzen zersetzt, es giebt bei der trocknen Destillation saures Wasser, welches Silber- und Quecksilbersalze leicht reducirt, und ein dickflüssiges Oel. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe; concentrirte Salpetersäure greift es schwer an; Salzsäure zersetzt es in alkoholischer Lösung in Chinovasäure und eine zuckerartige Substanz, $C_{12}H_{12}O_{10}$, also von der Zusammensetzung des Mannitans. Das Chinovin löst sich leicht in wässerigen Alkalien und Erdalkalien, und bildet damit amorphe in Wasser und Alkohol lösliche Verbindungen, die bitter schmecken und alkalisch reagiren; die durch Doppelzersetzung mit den Metallsalzen resultirenden Niederschläge sind nicht von constanter Zusammensetzung zu erhalten.

Chinovasäure. Von Hlasiwetz durch Zersetzung des Chinovins dargestellt. — Zusammensetzung: $C_{48}H_{38}O_8$.

Die Chinovasäure bildet farblose rhombische Krystalle, die oft zu körnigen Gruppen verwachsen sind; sie ist geschmacklos, unlöslich in Wasser, selbst in siedendem Alkohol und in Aether ziemlich schwer löslich, unlöslich auch in Chloroform. Die alkoholische Lösung polarisirt rechts.

Wird in eine alkoholische Lösung des Chinovins Salzsäuregas geleitet, so scheidet sich Chinovasäure als Krystallpulver aus, welches aus kochendem starkem Alkohol umzukrystallisiren ist:

$$C_{60}H_{48}O_{16} + 2HO = C_{48}H_{38}O_8 + C_{12}H_{12}O_{10}.$$

Die Chinovasäure giebt bei der trocknen Destillation zuerst ein terpentinartiges, später ein dickflüssiges Oel; mit Kalk destillirt giebt es Metaceton. Concentrirte Schwefelsäure löst die Chinovasäure, Wasser scheidet sie unverändert ab; auch concentrirte Salzsäure und selbst

Digitized by Google

kochende Salpetersäure zersetzt sie nicht. Durch Phosphorchlorid wird sie beim Erhitzen zersetzt.

Die Chinovasäure löst sich in reinen und kohlensauren Alkalien; die Lösungen schmecken sehr bitter, Säuren fällen gallertartige allmälig pulverig werdende Säure. Chinovasäure färbt Eisenchlorid nicht.

Chinovasaures Kali, $2KO \, . \, C_{48}H_{36}O_6$, wird aus der Lösung der Säure in Ammoniak durch Kalilauge als Gallerte gefällt. Chinovasaurer Baryt und Strontian werden durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit den Chlormetallen als gallertartige Niederschläge erhalten. Das basische Kupfersalz ist $2CuO \, . \, C_{48}H_{36}O_6 + 6(CuO \, . \, HO) + 10HO$. Das Silbersalz verändert sich äusserst leicht am Lichte.

Eichengerbsäure.

Die in der Eichenrinde enthaltene Gerbsäure ist noch nicht rein dargestellt, daher nicht näher bekannt. Berzelius hielt sie für identisch mit dem Gerbstoff der Galläpfel; Stenhouse machte zuerst darauf aufmerksam, dass sie davon verschieden sei, indem der Eichengerbstoff bei der trocknen Destillation Brenzcatechin, nicht wie die Gallusgerbsäure Pyrogallussäure giebt; auch das Verhalten beider Körper bei Gährung und bei Einwirkung verdünnter Säuren ist verschieden, indem der Eichengerbstoff sich hierbei nicht spaltet, wie Gallusgerbstoff. Durch fractionirte Fällung der rohen Eichengerbsäure mit gelatinösem Thonerdehydrat lassen sich die färbenden Stoffe zuerst abscheiden; der Rückstand hinterlässt beim Abdampfen eine amorphe Masse; ob das reine Gerbsäure ist, lässt sich nicht bestimmen. Durch fractionirte Fällung von Eichenrindenauszug mit Bleizucker wird zuletzt ein lehmfarbiger Niederschlag erhalten, $3PbO \, . \, C_{28}H_{30}O_{30}$, von dem es ebenfalls zweifelhaft ist, ob die darin enthaltene Säure reine Gerbsäure ist.

Die Eichengerbsäure fällt die organischen Basen, auch Leim, und verbindet sich leicht mit der thierischen Haut; die Verbindung dieser Gerbsäure mit Leim fault nicht so leicht wie die entsprechende Verbindung der Galläpfelgerbsäure. Nach Wagner[1]) ist der mit Cinchoninlösung in Eichenrindenabkochung hervorgebrachte Niederschlag $C_{40}H_{24}N_2O_2 + 2C_{28}H_{16}O_{16}$; er benutzt daher eine titrirte angesäuerte Lösung von neutralem Cinchoninsulfat ($C_{40}H_{24}N_2O_2 \, . \, HO \, . \, SO_3 + 2HO$), welche im Liter 4,523 Grm. dieses Salzes enthält, zur Bestimmung der Gerbsäure in der Eichenrinde; 1 C.C. der angegebenen Lösung entspricht dann 0,010 Grm. Eichengerbsäure; wenn man die Cinchoninlösung durch Zusatz von etwas Rosanilinsalz röthlich färbt, so lässt sich die Ausfällung aller Gerbsäure dadurch erkennen, dass die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit röthlich erscheint. Der Gehalt der Eichengerbsäure lässt sich auch durch Titriren mit Leimlösung, Brechweinstein,

---

[1]) Fresenius, Analyt. Zeitschr. 1866, S. 9.

Digitized by Google

Chamäleonlösung u. s. w. bestimmen; natürlich kann aber derselbe Titer nicht für verschiedenartige Gerbsäuren gelten, daher nicht für die Gallusgerbsäure und zugleich für Eichengerbsäure; dagegen lässt sich z. B. der relative Gehalt verschiedener Eichenrinden durch die genannten Lösungen bestimmen [1]).

Caffeegerbsäure.

Caffeesäure, Caffeinsäure, Chlorogensäure [2]). Dieser Körper ist zuerst von Pfaff dargestellt, dann von Payen, besonders von Rochleder untersucht. — Zusammensetzung nach Payen: $C_{28}H_{16}O_{14}$, die Formel bestätigt Rochleder, nachdem er zuerst die Formel $C_{16}H_9O_8$ aufgestellt hatte; Gerhardt [3]) gab die Formel $C_{70}H_{38}O_{34}$ (vielleicht homolog mit Gallusgerbsäure). Ihre Zusammensetzung ist nach Hlasiwetz wahrscheinlich $C_{30}H_{18}O_{16}$; sie ist ein Glucosid der Säure $C_{18}H_8O_8$, welche er Caffeesäure nennt.

Die Caffeegerbsäure findet sich in den Caffeebohnen, welche nach Pfaff 3 bis 5 Proc. dieser Säure enthalten, an Kalk und Magnesia gebunden; sie findet sich auch in den Caffeeblättern (Stenhouse), nach Rochleder auch im Paraguaythee (den Blättern von *Ilex paraguayensis*), und in der Caincawurzel (von *Chiococca racemosa*); nach Graham, Stenhouse und Campbell ist die Säure des Paraguaythee der Caffeesäure ähnlich, aber nicht damit identisch. Da die Säure weder Leim noch Brechweinstein fällt, so ist sie nicht ein eigentlicher Gerbstoff, Stenhouse nennt sie daher Caffeesäure [4]), indem sie sich der Chinasäure anschliesst, da sie wie diese durch Zersetzung Chinon giebt.

Die Caffeegerbsäure wird durch Abdampfen der Lösung schwierig in warzenförmigen Krystallen, meistens als eine spröde Masse erhalten, die zerrieben ein gelblichweisses Pulver giebt; sie schmeckt zusammenziehend, röthet Lackmus und löst sich leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol.

Zur Darstellung der Caffeegerbsäure werden die getrockneten und dann mit Aether extrahirten Caffeebohnen mit 40procentigem Weingeist ausgekocht; dieser Auszug wird nach Zusatz von Wasser zur Abscheidung des

---

[1]) Eine Zusammenstellung und Kritik der verschiedenen Gerbstoff-Bestimmungsmethoden s. Fresenius' Analyt. Zeitschr. 1866, S. 1.

[2]) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 142, S. 220. — [3]) Traité de chim. organ. Bd. 3, S. 886. Paris 1854. Pfaff, Schweigg. Journ. für prakt. Chem. und Phys. Bd. 61, S. 487; Bd. 62, S. 31. Payen, Compt. rend. Bd. 22, S. 724; Bd. 23, S. 8 u. 244; Annales de chim. et de phys. (3) Bd. 26, S. 108. Rochleder, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 59, S. 300; Bd. 63, S. 193; Bd. 66, S. 35; Bd. 82, S. 196. Rochleder u. Hlasiwetz, Ebendas. Bd. 76. S. 338. Graham, Stenhouse u. Campbell, Chem. Soc. Quart. Journ. Bd. 9, S. 33; Journ. für prakt. Chem. Bd. 69, S. 186. Stenhouse, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 89, S. 244; Jahresbericht 1854, S. 660. — [4]) Pfaff hatte in den Caffeebohnen neben Caffeegerbsäure noch eine eigenthümliche „aromatische Caffeesäure" angenommen, welche beim Rösten das bekannte Aroma entwickele; Rochleder (Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 63, S. 199) fand ausser Caffeegerbsäure nur eine sehr geringe Menge Citronsäure.

Digitized by Google

Fettes mit ein wenig Bleizucker versetzt, das Filtrat damit ausgefällt und der rein gelbe Niederschlag, nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, hierauf die Flüssigkeit zur Trockne verdampft.

In ähnlicher Weise wird die Säure aus dem Paraguaythee oder aus der Caincawurzel erhalten. Durch Lösen in Wasser und wiederholte fractionirte Fällung mit Bleizucker wird die Caffeegerbsäure rein erhalten.

Diese Säure schmilzt beim Erhitzen und verkohlt unter Verbreitung eines starken Geruchs nach gerösteten Caffeebohnen. Bei der trocknen Destillation wird neben Wasser ein beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel erhalten, nach Rochleder Brenzcatechin, was Graham, Stenhouse und Campbell bestreiten.

Concentrirte Salpetersäure zersetzt die Säure unter stürmischer Gasentwickelung; verdünnte Salpetersäure giebt damit Oxalsäure und viel Blausäure. Mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt giebt Caffeesäure Chinon und Ameisensäure. Mit doppelt-chromsaurem Kali färbt sie sich dunkel, und es scheiden sich auf Zusatz von verdünnter Essigsäure braune gelatinöse Flocken ab, nach v. Payr [1]): $2 Cr_2O_3 . C_{42}H_{30}O_{39}$.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Caffeegerbsäure mit blutrother Farbe. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, zersetzt sie sich sehr langsam und bildet an der Luft Viridinsäure. Durch Erhitzen mit Kalilauge giebt die Caffeegerbsäure nach Hlasiwetz neben Zucker Kaffeesäure, die bei stärkerem Erhitzen mit Kali unter Wasserstoffentwickelung und Bildung von Protocatechusäure sich zersetzt.

Eine alkalische Lösung der Säure absorbirt an der Luft rasch Sauerstoff und färbt sich dunkel; die Lösung enthält je nach der Dauer der Einwirkung verschiedene Producte, welche aus der mit Essigsäure neutralisirten Flüssigkeit mit Bleizucker gefällt werden können; die Zusammensetzung der an Blei gebundenen Substanz war bei verschieden langer Einwirkung: $C_{12}H_6O_5$; $C_{12}H_5O_6$; $C_{12}H_4O_7$; man sieht, dass der Gehalt an Sauerstoff steigt nach der Länge der Einwirkung der Luft.

Die wässerige Lösung von Caffeegerbsäure absorbirt in Berührung mit Ammoniak leicht Sauerstoff, wobei sich durch Oxydation die ihrer Farbe nach benannte Viridinsäure bildet, $C_{28}H_{14}O_{16}$, welche also aus der Caffeegerbsäure durch Aufnahme von 4 Aeq. Sauerstoff unter Abscheidung von 2 Aeq. Wasser gebildet wäre. Die gelbliche Lösung der Caffeegerbsäure färbt sich durch Oxydation zuerst rothbraun, dann blaugrün; die mit Essigsäure übersättigte Flüssigkeit wird braun, und auf Zusatz von Weingeist scheiden sich schwarze humusartige Flocken ab; das Filtrat wird mit Bleizucker gefällt und der ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Auch unter Einfluss von Kalk oder Baryt geht die Caffeegerbsäure an der Luft in Viridinsäure über. Die Viridinsäure

---

[1]) Chem. Centralbl. 1858, S. 75.

Digitized by Google

ist eine braune amorphe, leicht in Weingeist lösliche Masse, die sich auf Zusatz von Alkalien sogleich dunkelgrün färbt, daher der Name. Das Barytsalz, $4\,BaO\,.\,C_{28}H_{12}O_{14} + 4\,HO$, ist dunkelgrün, unlöslich in Wasser. Viridinsaurer Kalk soll in den Caffeebohnen enthalten sein. Viridinsaures Bleioxyd, $2\,PbO\,.\,C_{28}H_{12}O_{14}$, ist ein grünlich blauer Niederschlag.

In Berührung mit gelöstem Kalkbicarbonat entsteht in verdünnten Lösungen von Caffeegerbsäure neben Viridinsäure ein unlöslicher violett schwarzer Körper. Caffeegerbsäure reducirt Silberlösung schon in der Kälte, beim Erwärmen bildet sich ein Metallspiegel.

Die Caffeegerbsäure bildet mit den Alkalien und den Erdalkalien lösliche Salze; diese färben sich an der Luft durch Oxydation schnell dunkel; die Säure färbt die Eisenoxydsalze grün, mit Eisenoxydulsalzen giebt sie auf Zusatz von Ammoniak einen schwarzen in Essigsäure mit grüner Farbe löslichen Niederschlag; sie fällt Chinin und Cinchonin, aber nicht Brechweinstein und Leim. Sie ist eine schwache Säure und verbindet sich mit den Basen ohne Abscheidung von Wasser in sehr veränderlichen Verhältnissen.

Durch Fällen von Caffeegerbsäure mit Bleisalz werden gelbe Niederschläge von sehr wechselnder Zusammensetzung erhalten, auf $C_{28}H_{16}O_{14}$ von 1 bis nahe 4 Aeq. Bleioxyd enthaltend. Kupfersalze geben mit Caffeegerbsäure in basischen Lösungen grüne, in sauren Lösungen graue Niederschläge.

Die beständigste Verbindung dieser Säure ist ein Caffein-Kali-Doppelsalz (*Sel naturel du café*) von Payen, welches in den Caffeebohnen fertig gebildet enthalten (zu 3,5 bis 5 Proc.) und von Payen zuerst daraus dargestellt ist; dieselbe enthält nach ihm 7,5 Kali, 29,0 Caffein und 63,5 Caffeegerbsäure, d. i. 1 Aeq. Kali auf 1 Aeq. Caffein; die Menge der Caffeegerbsäure entspricht aber nicht einem einfachen Verhältniss. Zur Darstellung dieser Verbindung werden Caffeebohnen, welche durch Aether entfettet sind, mit 60procentigem Weingeist ausgezogen, die zum Syrup verdampften Lösungen werden mit dem dreifachen Volum 85procentigem Alkohol vermischt; die sich hierbei abscheidende leichtere Schicht wird abgenommen, und der beim Abdampfen bleibende Rückstand in 90procentigem Weingeist gelöst; nach mehrtägigem Stehen der Lösung scheidet sich das Doppelsalz in körnigen Krystallen ab, die mit starkem Alkohol abgewaschen und dann aus 60procentigem Alkohol umkrystallisirt werden.

Diese Verbindung bildet feine weisse, halbkugelförmig gruppirte Nadeln; sie ist fast unlöslich in absolutem Alkohol, leicht löslich in schwachem Alkohol, noch leichter in Wasser, die heiss gesättigte wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten krystallinisch; die wässerige Lösung färbt sich rasch an der Luft zuerst gelb, dann grünlich braun. Beim Reiben wird das Salz stark elektrisch; bei 185° schmilzt es und färbt sich unter Aufblähen gelb; bei 230° färbt es sich braun unter Entwickelung von Caffeindämpfen, bei noch höherer Temperatur wird es dunkel-

Digitized by Google

braun, entwickelt ammoniakalische Dämpfe und hat jetzt vielleicht ein 20 mal so grosses Volum als die Krystalle hatten. Es soll die Zersetzung dieses in der Zellensubstanz des Perisperms enthaltenen Doppelsalzes besonders die Ursache des Aufblähens der Caffeebohnen beim Rösten sein.

Das Doppelsalz wird durch Basen oder Säuren beim Erhitzen leicht zersetzt, es reducirt die Silbersalze; mit Bleisalz giebt es einen gelben Niederschlag von caffeesaurem Blei.

Boheasäure.

Eine in kleiner Menge in den Theeblättern (von *Thea Bohea*) neben Gerbsäure (Gallusgerbsäure?) enthaltene Säure [1]), vielleicht der Gallussäure verwandt. Von Rochleder dargestellt und untersucht, nach ihm $2\,HO\,.\,C_{14}H_8O_{10}$. Sie stellt eine amorphe gepulvert blassgelbe Masse dar, die sehr hygroskopisch ist und selbst zerfliesst, sich auch leicht in Weingeist löst.

Zur Darstellung der Boheasäure wird aus den Theeabkochungen die Gerbsäure zuerst mit Bleizucker gefällt; nachdem durch längeres Stehen sich alle Gerbsäure abgeschieden hat, wird aus dem Filtrat durch Ammoniak boheasaures Blei gefällt, aus welchem, in absolutem Alkohol vertheilt, durch Schwefelwasserstoff die Boheasäure abgeschieden und durch Abdampfen im Vacuum erhalten wird.

Die Boheasäure schmilzt schon bei 100° zu einer harzartigen Masse, bei höherer Temperatur zersetzt sie sich, bei der trocknen Destillation bildet sich ein nach Essigsäure riechendes Destillat, welches die Eisenoxydsalze schwarz färbt. Die gelöste Boheasäure färbt sich an der Luft rasch, besonders in der Wärme, so dass sie sich nicht ohne Zersetzung verdampfen lässt.

Die Boheasäure färbt Eisensalze braun, ohne sie zu fällen. Ein Barytsalz, $2\,BaO\,.\,C_{14}H_{10}O_{12}$, wird aus der alkoholischen Lösung der Säure durch Zusatz von Barytwasser gefällt.

Boheasäure mit Bleizucker in alkoholischer Löung gefällt, giebt ein grauweisses Bleisalz, $2\,PbO\,.\,C_{14}H_{10}O_{12}$; in Wasser gelöste Säure mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung gefällt, giebt einen gelben Niederschlag, $4\,PbO\,.\,C_{14}H_8O_{10}$.

Anhang zu Gerbsäuren.

Es sind aus vielen Pflanzen den Gerbsäuren ähnliche Substanzen abgeschieden und als eigenthümliche Körper mit besonderen Namen belegt, obgleich sie meistens noch nicht rein dargestellt, und auch noch nicht

---

[1]) Rochleder, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 63, S. 202; Bd. 71, S. 10.

Digitized by Google

genauer untersucht sind; sie färben die Eisenoxydsalze; einige fällen Leim, andere nicht.

Ratanhiagerbsäure[1]) findet sich in der Ratanhiawurzel; sie färbt die Eisenoxydsalze dunkelgrün, fällt Leim, aber nicht Brechweinstein; beim Erhitzen mit Säuren soll sich neben Ratanhiaroth ($C_{24}H_{12}O_6$) ein zuckerartiger Körper bilden; das Bleisalz der Ratanhiagerbsäure soll $2\,PbO\,.\,C_{54}H_{23}O_{23}$ sein.

Kinogerbsäure. Das afrikanische Kinogummi, das Extract von *Pterocarpus erinaceus*, soll sich schwierig in kaltem, leichter in siedendem Wasser lösen; die Kinogerbsäure wird durch Schwefelsäure gefällt und giebt bei der trocknen Destillation keine Pyrogallussäure. In wässeriger Lösung oxydirt sie sich zu harzartigem Kinoroth[2]).

Pinusgerbsäuren. Aus den Nadeln und der Rinde von *Pinus sylvestris* sind folgende Säuren dargestellt:

Pinitannsäure. In den Nadeln von *Pinus sylvestris* und den grünen Theilen von *Thuja occidentalis*; $C_{28}H_{16}O_{16}$ (?). Sie löst sich schwierig in Wasser, fällt Leimlösung nicht (Kawalier[3]).

Oxypinitannsäure, $C_{28}H_{16}O_{18}$ (?), findet sich neben der vorigen Säure, löst sich leicht in Wasser, fällt Leim nicht (Kawalier).

Tannopinsäure, $C_{28}H_{15}O_{13}$, fand sich im Frühling in den Nadeln von *Pinus sylvestris*, nicht im Winter.

Aesculusgerbsäure[3]) findet sich nach Rochleder in verschiedenen Theilen der Rosskastanie zu gewissen Entwickelungsperioden; dieser Gerbstoff soll der Zusammensetzung nach ein Kohlehydrat sein ($C_{26}H_{12}O_{12}$?); durch die Einwirkung von Säuren treten die Elemente des Wassers aus unter Bildung eines schön rothen Körpers, der durch Reduction entfärbt wird. Beim Erhitzen mit Kalihydrat zersetzt sich die Gerbsäure, das eine Spaltungsproduct scheint Phloroglucin zu sein.

In der Rinde und Borke von *Pinus sylvestris* fand Kawalier[4]) Cortepinitannsäure ($C_{16}H_7O_7$?), Pinicortannsäure ($C_{32}H_{12}O_{23}$), und Tannecortepinsäure ($C_{28}H_{13}O_{12}$), amorphe rothe oder rothbraune Körper, deren Reinheit nicht nachgewiesen und deren Eigenschaften nicht näher bestimmt sind.

Wittstein stellte aus dem Holz von *Pinus sylvestris* eine amorphe gefärbte Pityxylonsäure dar. Stähelin und Hofstetter nehmen in der Borke von *Pinus sylvestris*, von *Betula alba* und in der gelben Chinarinde einen identischen in Alkohol löslichen, in Wasser und Aether unlöslichen Bestandtheil an, sie nennen ihn Phlobaphen[5]).

---

[1]) Pharm. Vierteljahrsschrift Bd. 3, S. 353; Bd. 6, S. 521. — [2]) Berzelius, Lehrb. 5te Aufl., Bd. 4, S. 485. — [3]) Rochleder: Wien. Akad. Ber. 50, S. 265. Chem. Centralbl. 1865, S. 317. — [4]) Wien. Akad. Ber. Bd. II, S. 354 u. flg.; Bd. 29, S. 22. — [5]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 51, S. 63.

Digitized by Google

Chromogene und Farbstoffe.

Chromogene heissen verschiedene ungefärbte Substanzen, welche sich unter gewissen Umständen in gefärbte Substanzen, Farbstoffe oder Pigmente umwandeln; diese Umwandlung findet bei manchen Körpern durch Gährung statt, bei anderen durch Oxydation, zuweilen unter gleichzeitiger Einwirkung von Ammoniak. Zuweilen gehen die Chromogene schon in den lebenden Organismen zu einer bestimmten Entwickelungsperiode in Farbstoff über. Ob jedem Farbstoff ein Chromogen entspricht, ist nicht festgestellt; andererseits sind von manchen Chromogenen die Farbstoffe nicht bekannt. Chromogene und Farbstoffe finden sich hauptsächlich im Pflanzenreich, weniger im Thierreich, sie bedingen häufig die eigenthümliche Färbung der verschiedenen Organe und Gewebe. Ihre chemische Constitution ist wenig bekannt; manche Chromogene sind Glucoside oder analoge Verbindungen. Die einzelnen Farbstoffe zeigen zum Theil ganz abweichende chemische Eigenschaften, und gehören ihrer chemischen Natur nach zu sehr verschiedenen Gruppen; die geringe Kenntniss der Constitution der meisten Farbstoffe ist die Ursache, dass sie hier in einer Gruppe abgehandelt werden. Die rohen Farbstoffe, wie sie als Producte des Handels sich finden, sind überdies meistens Gemenge verschiedener Substanzen, theils gefärbter theils ungefärbter.

Die meisten Chromogene und Farbstoffe sind geschmacklos und geruchlos, einige lösen sich in Wasser, andere leichter in Alkohol, in Aether oder ätherischen Oelen; sie sind zum Theil sublimirbar, viele werden durch Erhitzen zerstört. Viele Farbstoffe zeigen schwach saure Eigenschaften, sie verbinden sich mit Basen; besonders leicht mit Thonerde, Eisenoxyd, Bleioxyd und Zinnoxyd; diese unlöslichen gefärbten Verbindungen bilden die **Farblacke** oder **Lackfarben**, welche in der Malerei in Anwendung kommen; nicht alle haben die Farbe des ursprünglichen Pigments. Auch Holzkohle, noch leichter Thierkohle, entzieht die meisten Farbstoffe der wässerigen oder alkoholischen Lösung, während Kalilauge oder Säuren sie wieder aus der Kohle auflösen. Wie Kohle verhält sich die Pflanzen- oder Thierfaser (Baumwolle, Leinwand, Seide, Wolle); sie verbindet sich direct oder indirect mit dem Farbstoff zu gefärbten Verbindungen; hierauf beruht das Färben solcher Faser. Manche Farbstoffe bilden in Lösung mit der Faser zusammengebracht unmittelbar damit unlösliche Verbindungen, indem sie den Farbstoff aus der Lösung niederschlagen und sich damit verbinden; diese Farben heissen **substantive**; um damit zu färben genügt es die Zeuge in die Farblösung zu bringen; der Farbstoff vereinigt sich direct mit der Faser, und lässt sich ihr durch Wasser nicht mehr entziehen. Bei anderen Farbstoffen, den **adjectiven** Farben, muss die Verbindung des Farbstoffes mit der Faser durch ein Metallsalz, **Beize Mordant**, vermittelt werden, weil die reine Faser mit dem Farbstoff keine Verbindung eingeht. Als Beizen dienen hauptsächlich Salze von

Digitized by Google

Thonerde, Zinnoxyd und Eisenoxyd, zuweilen auch von Kupferoxyd; die Faser verbindet sich hier bei Anwendung passender Salze, z. B. essigsaurer Thonerde (Beize), zunächst mit den Basen zu unlöslichen Verbindungen; kommt die so präparirte „gebeizte“ Faser dann in die Farblösung, so bildet sich in der Faser selbst und auf derselben ein unlöslicher Farblack, wodurch die Faser dauernd gefärbt erscheint. Die Farbstoffe zeigen mit Thonerde oder Zinnoxyd verbunden gewöhnlich ihre eigenthümliche Farbe; durch Verbindung mit Eisenoxyd oder Kupferoxyd entstehen andere Farben.

Die Farbstoffe sind zum Theil leicht veränderlich; manche Pflanzenfarben werden schon durch schwache Säuren oder Basen verändert (Lackmus, verschiedene blaue Pflanzenfarben, Rittersporn, Veilchen u. dergl.; Rhabarbergelb, Curcuma u. a.; hierauf gründet sich die Anwendung solcher Pflanzenfarben als Reagens auf Säuren oder Basen). Das Licht zerstört unter Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit viele Farbstoffe, hierauf beruht das Abbleichen der Farben im Licht und die Rasenbleiche. In gleicher Weise wirkt das Chlor bei Gegenwart von Wasser, es zerstört die Farbstoffe durch Oxydation, zum Theil vielleicht durch Entziehung von Wasserstoff (Chlorbleiche, Kunstbleiche). Viele Farbstoffe werden durch wässerige schweflige Säure gebleicht, indem diese sich unmittelbar mit denselben zu ungefärbten Verbindungen vereinigt; beim Zusammenbringen mit verdünnter Schwefelsäure tritt dann durch Austreiben der schwefligen Säure die unveränderte Farbe wieder auf; dieses Verhalten zeigt z. B. der Farbstoff der rothen Rose, und verschiedene rothe und blaue Blumenfarbstoffe. Andere Farbstoffe werden durch schweflige Säuren unter Zersetzung gebleicht, so dass bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die ursprüngliche Farbe nicht mehr auftritt; vielleicht wirkt hier zum Theil die schweflige Säure zerstörend durch Desoxydation, indem sie sich auf Kosten des Farbstoffs oxydirt; in anderen Fällen bei Gegenwart von Wasser und Luft oxydiren sich der Farbstoff und die schweflige Säure gleichzeitig beide auf Kosten des Sauerstoffs der Luft, so dass hier eine sogenannte Contactwirkung stattfindet; in dieser Weise wirkt die schweflige Säure besonders im Sonnenlicht auf einige Farben. Salpetersäure zerstört die meisten Farben vollständig.

Indigo.

Indig. Dieses durch Schönheit und Echtheit ausgezeichnete Farbmaterial wird aus verschiedenen Pflanzen erhalten; es wird in Ost- und Westindien, im südlichen und mittleren Amerika, in Egypten, auf Madagascar u. a. O. hauptsächlich aus verschiedenen Arten der Gattung *Indigofera* dargestellt, so aus *I. tinctoria*, *I. anil*, *I. disperma*, *I. argentea*, *I. pseudotinctoria* u. a., in Ostindien auch aus *Nerium tinctorium*. Wie aus diesen Pflanzen lässt sich Indigo auch aus der Waidpflanze, *Isatis tinctoria*, und aus dem Färberknöterich, *Polygonum tinctorium*, gewinnen;

Digitized by Google

die Ausbeute aus diesen Pflanzen ist aber besonders in weniger heissen Klimaten zu gering, um lohnend zu sein.

Die verschiedenen Indigopflanzen enthalten nicht fertig gebildeten Farbstoff, sondern einen farblosen Körper, aus welchem erst durch Zersetzung die gefärbte Substanz entsteht; früher glaubte man, dieses Chromogen sei Indigweiss (s. S. 166); nach Schunck ist das nicht möglich, weil dieses nur in alkalischen Flüssigkeiten sich löst, der Pflanzensaft aber sauer ist; nach ihm enthält die Pflanze ursprünglich wahrscheinlich Indican (s. S. 164), welches sich leicht in Indigblau und eine besondere Zuckerart, das Indiglucin, spaltet.

Der Indigo des Handels wird in den tropischen Ländern aus den Indigopflanzen dargestellt, indem man diese, sobald die Blüthen aufzubrechen anfangen, abschneidet, die frischen Stengel und Blätter in eine passende Kufe, die „Gährungsküpe", bringt, und hierin mit Wasser bedeckt stehen lässt, bis die bald eintretende Gährung vollendet ist; die klare grünlich gelbe Flüssigkeit wird dann in die flache „Schlageküpe" abgelassen und hier einige Stunden lang mit hölzernen Schaufeln umgerührt, wobei sich Indigo als feine körnige Masse absetzt.

Zuweilen wird der Indigo aus den trocknen Blättern dargestellt; man bewahrt diese in den Magazinen auf, bis sie eine blaugraue Farbe zeigen, übergiesst sie mit Wasser, und bringt die klare wässerige Lösung dann in die Schlageküpe. Der bei dem Schlagen der Flüssigkeit sich bildende Bodensatz wird einige Stunden mit Wasser gekocht, dann abgepresst, geformt und in der Wärme getrocknet.

Unzweifelhaft ist die gewöhnliche Darstellung des Indigo sehr unvollkommen, und giebt ungenügende Ausbeute; Mulder schlägt vor, die Indigopflanze mit siedendem Wasser im Vacuum auszukochen, die Flüssigkeiten im Vacuum erkalten zu lassen und dann sogleich in verdünnte Säure zu bringen.

Der rohe Indigo des Handels ist ein Gemenge verschiedener Stoffe; er enthält den eigentlichen Farbstoff, das Indigblau, gemengt mit Indigbraun, Indigroth und Indigleim neben Aschenbestandtheilen, worin oft bedeutend Eisen. Im Bengalindigo [1]) ist noch ein flüchtiger in gelben feinen Nadeln sublimirender Körper enthalten, der in Wasser schwer löslich ist, in Natronlauge und in Schwefelsäure sich leichter löst.

Durch Digeriren von Indigo mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder Essigsäure, und Auswaschen mit Wasser wird Indigleim ausgezogen; die gelbe Lösung hinterlässt nach Abscheiden der Säure beim Abdampfen eine gelbe firnissartige, in Wasser und Alkohol lösliche Masse; sie ist stickstoffhaltend, wird beim Erhitzen zersetzt, und verhält sich dem Pflanzenleim ganz ähnlich. Der von Indigleim befreite Indigo giebt beim Ausziehen mit concentrirter Kalilauge und Fällen des Filtrats mit Säure Indigbraun, eine gallertartige braune oder braun-

[1]) Bolley, Schweiz. Zeitschrift 1866, S. 12.

Digitized by Google

schwarze Masse, welche durch Auflösen in kohlensaurem Ammoniak, Abdampfen der Lösung zur Trockne, Ausziehen des Rückstands mit Wasser und Fällen des Filtrats mit Säure gereinigt wird. Das Indigbraun ist nicht löslich in Säure haltendem, sehr wenig löslich in reinem Wasser; es löst sich leicht in alkalischen Flüssigkeiten mit dunkelbrauner Farbe.

Wird der mit Säuren und mit Alkalien ausgezogene Indigo wiederholt mit Alkohol ausgekocht, so bleibt beim Abdampfen des Filtrats Indigroth zurück; um es zu reinigen behandelt man es mit Wasser und etwas Essigsäure, der Rückstand wird mit Wasser gut ausgewaschen und durch Lösen in Alkohol gereinigt. Es ist ein rothbraunes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leichter noch in Aether; beim Erhitzen verkohlt ein Theil, während ein anderer Theil unzersetzt als rothbraune Masse sublimirt; zugleich bildet sich aber auch ein Sublimat von farblosen Krystallen.

Nach dieser Behandlung mit Säuren, Alkali und Alkohol bleibt nicht ganz reines Indigblau zurück.

Der Werth des Indigo hängt allein von seinem Gehalt an Indigblau ab; an und für sich wirken die genannten fremden Gemengtheile aber auch dadurch nachtheilig, dass sie unreine Färbungen geben; die besten Sorten Indigo enthalten 70 bis 80 Procent Indigblau, geringe Sorten auch wohl nur 20 Procent, Mittelsorten 40 bis 50 Procent. Die Güte des Indigo nach äusseren Merkmalen zu beurtheilen ist äusserst schwierig; man hat daher vielfach versucht, den Gehalt an Indigblau auf chemischem Wege zu bestimmen. Man kann zu dem Ende entweder das Indigblau möglichst rein darstellen und seine Menge direct bestimmen, oder man zerstört den Indigofarbstoff durch verschiedene Oxydationsmittel und schliesst aus der Quantität der letzteren auf die Menge Farbstoffe.

Um das Indigblau direct zu bestimmen, zerreibt man etwa 1 Gramm Indigo und reducirt bei Abschluss der Luft durch Eisenvitriol, Kalk und Wasser, oder mittelst Traubenzucker, Natronhydrat und Alkohol; aus der Lösung scheidet sich durch Oxydation an der Luft das Indigblau ab. Diese Methode ist zeitraubend und nach Ullgren nicht genau, indem man so nur 0,87 des vorhandenen Indigblau erhält. Gewöhnlicher wendet man die Oxydationsmethode an, man hat Chlor, Chromsäure u. a. m. benutzt, am zweckmässigsten ist wohl Chamäleonlösung; man löst 1 Thl. fein zerriebenen Indigo in etwa 10 Thln. Schwefelsäurehydrat, und titrirt nach dem Verdünnen mit Wasser mittelst Chamäleonlösung. Ullgren übersättigt die saure Indigolösung zuerst mit kohlensaurem Natron und titrirt dann mit Ferridcyankaliumlösung (2,5115 Grm. des Salzes zu 1 Liter Lösung; dann entspricht 1 CC. Lösung = 0,5 Mgr. Indigblau). Wenn man den zerriebenen Indigo unmittelbar oxydirt, so absorbiren auch die anderen organischen Bestandtheile des Indigo Sauerstoff, und das Resultat wird dadurch nothwendig unrichtig. Ueberdies erhält man mit einer und derselben Prüfungsmethode auch schon differirende Resultate bei verschiedenen Graden der Verdünnung oder Temperatur. Nach

Digitized by Google

Frisch geben jedoch die verschiedenen Methoden ziemlich gut übereinstimmende Resultate [1]).

Indican.

Zusammensetzung: $C_{52}H_{31}NO_{34}$. Von Schunck [2]) zuerst dargestellt, findet sich im Waid, und wahrscheinlich in der Indigopflanze; sowie im normalen Menschenharn und im Harn und Blut von Ochsen.

Indican bildet einen gelben Syrup von bitterm ekelhaften Geschmack, der sich in Wasser oder Alkohol leicht löst, beim Abdampfen sich aber schon zersetzt.

Zur Darstellung von Indican wird getrockneter Waid mit kaltem Alkohol ausgezogen; die Flüssigkeit wird nach Zusatz von etwas Wasser in einem Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur verdampft; das Filtrat mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat geschüttelt, darauf die abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt, und die von Schwefelkupfer abfiltrirte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet; der Rückstand wird dann mit kaltem Alkohol behandelt und die von ungelöstem Oxindicanin getrennte Lösung mit dem doppelten Volum Aether versetzt, wobei das Indican sich möglich rein abscheidet.

Es zersetzt sich sehr leicht; durch trockne Destillation wird es zerstört, es entsteht hierbei ein beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel. In wässeriger Lösung erhitzt giebt es Leucin, Indicanin und Indiglucin (s. unten). Wässerige Alkalien zerlegen es leicht in Indicanin und Indiglucin; bei längerm Stehen fällen Säuren aus der Lösung gefärbte Stoffe, Indirubin oder Indiretin. Verdünnte Säuren zerlegen das Indican beim Kochen leicht in Indigblau und Indiglucin, einen zuckerartigen zur Mannitgruppe gehörenden Körper:

$$\underbrace{C_{52}H_{31}NO_{34}}_{\text{Indican}} + 4\,HO = \underbrace{C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indigblau}} + 3\,\underbrace{C_{12}H_{10}O_{12}}_{\text{Indiglucin}}$$

Die gleiche Spaltung bewirken Fermente.

Bei längerer Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure bildet das Indican mannigfache Producte, neben Leucin Ameisensäure, Kohlensäure und Indiglucin, eine flockige in Wasser unlösliche Masse, welche neben Indigblau Indihumin (vielleicht Indigbraun), Indirubin (vielleicht Indigroth), Indifulvin, Indifuscin und Indifuscon enthält.

Das Indican wird aus weingeistiger Lösung durch Bleizucker mit hellgelber Farbe gefällt.

Das Indicanin, welches bei Einwirkung von Barytwasser auf In-

---

[1]) Bolley, Techn. chem. Unters., 3te Aufl., Leipzig 1865, S. 319. Mohr, Titrirmethode, 3te Aufl., 1862, S. 171. Vergl. Ullgren, Chem. Soc. Journ., II. Ser., Bd. 3, S. 217; Chem. Centralblatt 1865, S. 1064. Frisch, Journ. für prakt. Chem., Bd. 92, S. 486. — [2]) Schunck, Journ. f. prakt. Chem., Bd. 66, S. 321; Bd. 73, S. 268; Bd. 74, S. 99 und 174; Bd. 75, S. 376; Chem. Centralblatt 1856, S. 50; 1857, S. 957; 1858, S. 225; 1864, S. 511. Carter, Edinb. Chem. Journ., August 1859; Repert. de chim. pur., Bd. 2, p. 239.

Digitized by Google

dican entsteht, hat die Zusammensetzung $C_{40}H_{23}NO_{24}$; es ist ein gelber Syrup, der in Weingeist oder Aether löslich ist und beim Kochen mit Säure Indirubin und Indiglucin giebt.

Indiglucin, $C_{12}H_{10}O_{12}$, ist ein brauner Syrup, schwach süss schmeckend; er verbrennt mit dem Geruch des verbrannten Zuckers, reducirt alkalische Kupferlösung, wird durch Hefe aber nicht in alkoholische Gährung übergeführt.

Indigblau.

Indigotin, Indenoxyd. Der blaue Farbstoff des Indigo [1]). Zusammensetzung: $C_{16}H_5NO_2$ oder $C_{32}H_{10}N_2O_4$. Er bildet den wesentlichen Bestandtheil des Indigo, und findet sich zuweilen auch in thierischen Flüssigkeiten, im Harn [2]), im Schweiss [3]) und im Eiter [4]), sowie in der Kuhmilch.

Das Indigblau ist ein dunkelblaues Pulver, mit einem Stich ins Purpurrothe, beim Drücken oder Reiben nimmt es metallischen Kupferglanz an; sublimirtes Indigblau bildet purpurfarbige Krystallblättchen, nach Laurent sechsseitige Prismen.

Es ist geschmacklos und geruchlos, unlöslich in Wasser, in Alkohol oder Aether, in verdünnten Säuren und Alkalien.

Wenn Indigo mit den verschiedenen Lösungsmitteln behandelt wird, um die Beimengungen zu entfernen (s. S. 162), so bleibt unreines Indigblau zurück. Um es rein zu erhalten, lässt man eine Mischung von 2 Thln. gepulvertem Indigo mit 3 Thln. ganz concentrirter Natronlauge und 96 Thln. Alkohol von 75 Proc. in einer damit gefüllten gut verschlossenen Flasche bis zur Entfärbung stehen; aus der gelblichen klar abgezogenen Flüssigkeit scheidet sich beim Stehen an der Luft das Indigblau ab; oder man digerirt in ähnlicher Weise 1 Thl. Indigo mit 2 Thln. Kalk und 1,5 Thl. Eisenvitriol mit 150 Thln. Wasser; die klare gelbe Flüssigkeit giesst man in verdünnte Salzsäure, worauf das abgeschiedene Indigweiss sich an der Luft schnell zu Indigblau oxydirt; durch Auskochen mit Alkohol und mit Schwefelkohlenstoff wird beigemengtes Indigroth und etwas Schwefel (aus dem durch Reduction des Sulfats entstandenen Sulfuret niedergefallen) ausgezogen.

Beim vorsichtigen Erhitzen kleiner Mengen von Indigo in einem flachen Schälchen bildet sich auf der Oberfläche ein Netzwerk von Krystallen, die man mit der Pincette auslesen muss; durch Auskochen mit Alkohol entfernt man anhängendes Indigroth.

Beim vorsichtigen Erhitzen kleiner Mengen von Indigblau verflüch-

---

[1]) Dumas, Annales de chim. et de phys. [2] Bd. 63, S. 265; [3] Bd. 2, S. 204. Laurent, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 25, S. 430; Bd. 26, S. 123; Bd. 28, S. 337. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 19, S. 321; Bd. 24, S. 1. Hofmann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 48, S. 253; Bd. 53, S. 11. — [2]) Annal. der Chem. u. Pharm., Bd. 90, S. 120. — [3]) Jahresbericht 1860, S. 588; 1865, S. 678. — [4]) Ebendaselbst 1864, S. 673.

Digitized by Google

tigt es sich vollständig, nach Crum sublimirt es bei 290°; rascher erhitzt schmilzt es und siedet unter Bildung von purpurfarbigem Rauch, während ein Theil verkohlt; an der Luft erhitzt brennt es mit heller Flamme.

Chlor zersetzt bei Gegenwart von Wasser das Indigblau leicht unter Zerstörung der Farbe; es bilden sich hauptsächlich Chlorisatin und Bichlorisatin, zugleich gechlortes Phenyloxyd und Anilin. Brom wirkt in ähnlicher Weise zersetzend ein. Jod zersetzt es nur in der Hitze. Salpetersäure oxydirt Indigblau zuerst zu Isatin, bei weiterer Einwirkung entsteht Nitrosalicylsäure und endlich Pikrinsäure; hierbei treten zugleich Kohlensäure, Oxalsäure und Blausäure auf. Chromsäure oxydirt den Indigo auch zu Isatin. Beim Kochen mit Bleihyperoxyd und Wasser bilden sich harzartige Substanzen und ein krystallinischer Körper. Concentrirte Schwefelsäure löst Indigblau unter Bildung von Phönizinschwefelsäure und Indigblauschwefelsäure (s. S. 168). Beim Erhitzen mit Kalilauge bildet sich nach Fritzsche[1]) Chrysanilsäure, die aber nicht von constanter Zusammensetzung erhalten ward; Gerhardt hält sie für ein Gemenge von Isatin oder Isatinsäure und Indigweiss, vielleicht gemengt mit anderen Zersetzungsproducten des Indigblau; beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht zuerst Anthranilsäure, bei stärkerem Erhitzen Anilin. Bei Einwirkung von wässerigem Alkali in Gegenwart desoxydirender Substanzen entsteht Indigweiss, so durch Eisenvitriol, arsenige Säure, Auripigment und ähnliche Körper, so wie auch durch fein vertheilte Metalle, besonders Zinn, Zink, Eisen, Blei u. a., für sich oder bei Gegenwart von Säuren. Hierbei wird das zuerst gebildete Indigweiss unter Umständen zum Theil weiter reducirt (s. unter Indigweiss). Ebenso wird bei Einwirkung von überschüssiger alkoholischer Lösung von kaustischem, essigsaurem oder ameisensaurem Natron und Traubenzucker ein Theil des Indigo leicht weiter zersetzt unter Bildung von Anthranilsäure und harzartigen Substanzen (Schunck[2]).

Indigweiss.

Zusammensetzung: $C_{16}H_6NO_2$ oder $C_{32}H_{12}N_2O_4$. Es entsteht bei der Reduction von Indigblau in alkalischen Flüssigkeiten. Frisch abgeschieden bildet es weissliche Flocken, getrocknet besteht es aus kleinen Krystallschüppchen. Es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser; in Weingeist und Aether sowie in den wässerigen reinen und erdigen Alkalien löst es sich mit gelblicher Farbe; Säuren fällen es aus den alkalischen Lösungen, bei Zutritt von Luft oxydirt es sich und scheidet sich dann aus seinen Lösungen als Indigblau ab.

Zur Darstellung von Indigweiss bringt man Indigo mit Kalk, Eisenvitriol und Wasser (s. S. 165) zusammen, zieht die klare gelbliche Flüssigkeit mittelst eines Hebers in mit Kohlensäure gefällte Gefässe und

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 39, S. 79; Bd. 48, S. 341. — [2]) Chem. Centralblatt 1865, S. 1082.

Digitized by Google

übersättigt mit kochender verdünnter Salzsäure; der flockige Niederschlag wird mit luftfreiem Wasser und bei Abschluss der Luft ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Das Indigweiss absorbirt begierig Sauerstoff, an der Luft erwärmt geht es schnell in Indigblau über; in alkalischer Lösung reducirt es Chromsäure, Wismuthoxyd und Kupferoxyd, letzteres zu Oxydul, bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure selbst zu metallischem Kupfer. Durch leicht oxydirbare Körper, durch Zink, Zinn u. s. w. wird Indigweiss leicht weiter reducirt, und geht dann durch Oxydation nicht mehr in Indigblau über. Bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Indigblau bildet sich zuerst eine grünliche Verbindung von Zinnoxydul mit Indigweiss; bei weiterer Einwirkung von Zinn wird ein Körper erhalten, der sich bei Oxydation roth färbt, aber nicht mehr Indigblau giebt. Durch Einwirkung von Zinkstaub auf Zinnoxydul-Indigweiss entsteht ein grüner Körper, der beim Erhitzen Indol (S. 176) giebt [1]).

Das Indigweiss bildet mit den Alkalien und Erdalkalien lösliche Verbindungen, mit überschüssigem Kalk, mit Magnesia, mit Thonerde und anderen Basen schwerlösliche Verbindungen, in welchen es sich an der Luft leicht oxydirt.

Die sogenannten Indigküpen sind alkalische Lösungen von Indigweiss; man stellt sie dar durch Zusammenbringen von Indigo mit Kalk oder Pottasche und Wasser unter Zusatz reducirender Substanzen, Eisenvitriol, Auripigment, Zinnoxydul oder faulenden Substanzen, wie Harn, Waid, Krapp, Kleie u. a. m.; taucht man Gewebe oder Garn in die so dargestellte gelbliche Lösung von Indigweiss, so saugt es diese mechanisch auf, und an der Luft bildet sich dann auf und in der Faser selbst unlösliches Indigblau (Küpenblau). Eine zu weit gehende Reduction durch Uebermaass des reducirenden Körpers oder zu lange Einwirkung ist zu vermeiden, da hierbei Indigweiss selbst weiter reducirt wird, und dann nicht mehr Indigblau giebt, also ein Verlust an Farbstoff stattfindet.

Indigschwefelsäuren.

Indiglösung. Gepulverter Indigo löst sich in concentrirter Schwefelsäure (12 bis 15 Thln.), leichter in Nordhäuser Vitriolöl (4 bis 6 Thln.), mit schön blauer Farbe; diese Lösung ist ein Gemenge von verschiedenen gepaarten Schwefelsäuren des Indigo und Zersetzungsproducten der fremden Beimengungen des Indigo. Diese Lösung dient in der Färberei zur Darstellung des sogenannten Sächsischblau. Wolle entzieht der Lösung die rein blauen Säuren (Indigblauschwefelsäure und Indigblauunterschwefelsäure), die fremden Substanzen in der Flüssigkeit zurücklassend; durch verdünntes kohlensaures Alkali können die reinen Säuren der Wolle wieder entzogen werden, um zum Färben benutzt zu werden. Die Lösung von Indigblau in Schwefelsäure enthält drei Säuren; wird der gepulverte Indig mit

[1]) Baeyer, Berichte deutsch. chem. Ges. 1868, S. 17.

Digitized by Google

dem Achtfachen englischer Schwefelsäure geschüttelt und dies Gemenge noch einige Stunden mit Wasser verdünnt, so bleibt Phönicinschwefelsäure ungelöst zurück; die Lösung enthält Indigblauschwefelsäure und Indigblauunterschwefelsäure; sollen diese beiden letzten Säuren hauptsächlich dargestellt werden, so löst man 1 Thl. Indigo in 6 Thln. rauchender oder 12 Thln. englischer Schwefelsäure in gelinder Wärme, und verdünnt nach längerem Stehen mit viel Wasser; reines Wollenzeug in die filtrirte Lösung gebracht, absorbirt Indigblauschwefelsäure und Indigblauunterschwefelsäure; eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Ammoniak löst diese Säuren von der Wolle; wird diese blaue Lösung bei 50^0 eingedampft und der trockne Rückstand mit Alkohol behandelt, so löst sich indigblauunterschwefelsaures Salz, während indigblauschwefelsaures Salz zurückbleibt. Die verschiedenen Indigblauschwefelsäuren werden alle bei höherer Temperatur zersetzt; reducirende Substanzen entfärben sie; Eisenchlorid und Iridumchlorid, langsamer Platinchlorid zerstören die Farbe, wie auch Chlor, Salzsäure und Chromsäure; es ist noch nicht gelungen, Indigblau aus diesen Verbindungen abzuscheiden.

Phönicinschwefelsäure.

Purpurschwefelsäure: $HO . C_{32} H_9 N_2 O_3 . S_2 O_6$. Eine einbasische Säure; sie scheidet sich, wie oben angegeben, beim Verdünnen des in Schwefelsäure gelösten Indigo mit Wasser ab; durch Auswaschen mit Wasser, welches mit wenig Salzsäure versetzt ist, wird sie gereinigt. Sie bildet eine purpurfarbige Masse, die sich in reinem Wasser und in Alkohol mit blauer Farbe löst, in verdünnten Säuren ist sie unlöslich; etwas über 200^0 wird sie zersetzt. Ueberschüssige concentrirte Schwefelsäure verwandelt sie in Indigblauschwefelsäure. Die Phönicinschwefelsäure bildet mit den Basen Salze, $MO . C_{32} H_9 N_2 O_3 . S_2 O_6$, welche schwerlöslich oder unlöslich sind. Wird wässerige Phönicinschwefelsäure mit essigsaurem Kali versetzt, so scheidet sich phönicinschwefelsaures Kali, $KO . C_{32} H_9 N_2 O_3 . S_2 O_6 + 2 HO$, ab, es ist in 100 Thln. Wasser löslich. Die übrigen phönicinschwefelsauren Salze werden in ähnlicher Weise erhalten. Schwefelwasserstoff, Eisenvitriol, Zink und andere reducirende Substanzen entfärben die Phönicinschwefelsäure, die farblose Flüssigkeit wird an der Luft durch Oxydation wieder blau.

Indigblauschwefelsäure.

Indylinschwefelsäure, Sulfindylsäure, Cörulinschwefelsäure: $HO . C_{16} H_4 NO . S_2 O_6$. Die reine Säure wird aus dem Ammoniaksalze (s. oben) durch Fällen mit essigsaurem Blei, Zersetzen des ausgewaschenen Niederschlags mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der zuerst farblosen, an der Luft aber blaugewordenen Lösung erhalten. Die trockne Säure ist schwarzblau, sie löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Wolle (Färben von Wolle), Holzkohle und besonders Thierkohle entziehen die Säure

Digitized by Google

der wässerigen Lösung; wässeriges kohlensaures Alkali nimmt sie wieder daraus auf. Sie wird durch Chlor zerstört wie Indigo; Chromsäure verwandelt sie in Isatinschwefelsäure (s. S. 173); Zinn, Eisen, Zinnoxydul, Schwefelwasserstoff und andere reducirende Körper entfärben die Lösung, welche sich an der Luft rasch wieder blau färbt.

Die indigblauschwefelsauren Salze, $MO.C_{16}H_4NO.S_2O_6$, werden leicht direct erhalten, sie sind dunkelblau mit starkem Kupferglanz, amorph; die indigblauschwefelsauren Alkalien sind löslich in reinem Wasser, scheiden sich bei Zusatz von überschüssigen Alkalisalzen, kohlensaurem Alkali, Chlornatrium u. s. w. unlöslich ab. Die Salze werden durch reducirende Körper bei Gegenwart von freiem Alkali leicht entfärbt.

Indigblauschwefelsaures Kali, $KO.C_{16}H_4NO.S_2O_6$, wird aus der Indigolösung durch Sättigen mit kohlensaurem Alkali, Fällen mit essigsaurem Kali und Auswaschen mit Alkohol rein dargestellt; getrocknet ist es blau mit Kupferglanz; es löst sich in 140 Thln. kaltem, leichter in heissem Wasser, es ist unlöslich in Alkohol und in Salzlösungen; es färbt das Wasser sehr stark, 1 Thl. Salz färbt noch 500000 Thle. Wasser. Das durch Fällen der Indigolösung mit überschüssiger Pottasche erhaltene nicht ganz reine Salz kam als weiche Masse früher als Indigcarmin, blauer Carmin, *Indigo soluble*, in den Handel; das jetzige Handelsproduct dieses Namens ist wohl überall Natronsalz, aus der mit kohlensaurem Natron gesättigten Indigolösung durch Kochsalz gefällt. Zweckmässig sollen 10 Thle. gepulverter Indigo zuerst mit 100 Thln. Wasser und 5 Thln. Salzsäure bei 50° digerirt, der Rückstand nach dem Abwaschen mit 50 Thln. Wasser und 5 Thln. Soda ausgekocht, dann ausgewaschen und getrocknet werden. 1 Thl. so gereinigter Indigo wird in 6 Thln. rauchender Schwefelsäure durch längeres Stehen bei 25° bis 30° gelöst, die Lösung abgegossen, mit dem dreifachen Wasser verdünnt und dann mit einer Lösung von 5 bis 6 Thln. Kochsalz gefällt [1]). Der Indigcarmin dient hauptsächlich zum Sächsischblau-Färben.

Indigblauschwefelsaurer Kalk, Magnesia und Thonerde sind in Wasser löslich, das Bleisalz ist unlöslich und wird durch doppelte Zersetzung erhalten.

Indigblauunterschwefelsäure,

Cörulinunterschwefelsäure, deren Zusammensetzung unbekannt ist, soll sich hauptsächlich bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Indigo bilden; aus dem Ammoniaksalz (s. S. 167) wird die Säure in gleicher Weise wie die Indigblauschwefelsäure dargestellt. Sie ist blau amorph, löst sich in Wasser und Weingeist, färbt Wolle aber weniger intensiv als Indigblauschwefelsäure, mit der sie sonst grosse Aehnlichkeit hat. Ihre Salze sind löslich in Wasser und in Alkohol, und werden durch überschüssige Alkalisalze weniger leicht gefällt als die indigblauschwefelsauren Salze.

---

[1]) Vergl. Rössler, Dingler's polytechn. Journ. Bd. 185, S. 66. Dietrich, Polytechn. Centralbl. 1867, S. 1283.

Digitized by Google

Indigblauunterschwefelsaures Kali wird durch überschüssiges Alkali leicht zersetzt; nach Berzelius[1]) bilden sich hier Viridinschwefelsäure, Indiggrün, Purpurinschwefelsäure, Flavin-, Fulvin- und Rufinschwefelsäure und Indiggelb je nach der verschiedenen Behandlung; diese Producte sind nicht näher untersucht.

Isatin.

Oxydationsproduct des Indigblau, durch Einwirkung von Salpetersäure, Chromsäure oder Ozon entstehend [2]).

Zusammensetzung: $C_{16}H_5NO_4$. Das Isatin bildet durchsichtige rothbraune Prismen, die ein orangerothes Pulver geben. Es ist geruchlos, luftbeständig, löst sich wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser oder in Aether, reichlich in heissem Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt es, an der Luft stärker erhitzt verdampft es grösstentheils unzersetzt, in verschlossenen Gefässen erhitzt wird ein grosser Theil zersetzt.

Zur Darstellung von Isatin wird ein dünner Brei von Indigopulver mit Wasser erhitzt unter sehr allmäligem Zusatz von Salpetersäure (von 1,36 specif. Gew.) erwärmt, bis die Flüssigkeit röthlichgelb ist (auf 100 Thle. Indigo sind 60 bis 70 Thle. Salpetersäure erforderlich); die gelbe Flüssigkeit wird mit überschüssigem Wasser versetzt und gekocht; das beim Erkalten des Filtrats sich abscheidende unreine Isatin wird mit Wasser erhitzt und durch Zusatz von Kalilauge gelöst, worauf durch fractionirte Fällung mit Salzsäure zuerst unreine harzartige Körper sich abscheiden, später reines Isatin als hochrother Niederschlag niederfällt, welcher Niederschlag nach dem Abwaschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisirt wird. Nach Gericke wird die alkalische Lösung des rohen Isatins stark mit Wasser verdünnt, und nach dem vollständigen Erkalten mit Salzsäure gefällt, schnell filtrirt, und danach das gelbrothe Filtrat zum Sieden erhitzt, worauf sich das Isatin in kleinen rothen Krystallen ausscheidet, die nach dem Erkalten mit Wasser abgewaschen werden. Die Mutterlauge giebt beim Eindampfen nur noch wenig Isatin. Statt Salpetersäure kann man zur Darstellung von Isatin auch eine mässig verdünnte Lösung von krystallisirter Chromsäure (aus Kalibichromat mit überschüssiger Schwefelsäure erhalten) in Wasser anwenden; man verfährt sonst wie angegeben.

Isatin verbindet sich mit den Basen unter Abscheidung von Wasser zu Isatin-Metalloxyden, $MO \,.\, C_{16}H_4NO_3$; es löst sich in Kalilauge mit tiefviolettrother Farbe, in Ammoniak mit carminrother Farbe, wobei die alkalischen Lösungen von Isatin-Metalloxyd unter Aufnahme von Wasser leicht in isatinsaures Salz übergehen (s. u.). Das Isatin-Ammoniak giebt mit Silberlösung einen rothen Niederschlag von Isatin-Silber, $AgO \,.\, C_{16}H_5NO_3$.

[1]) Lehrbuch, 3te Aufl., 1838, Bd. 7, S. 226. — [2]) Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 24, S. 11; Bd. 25, S. 434; Bd. 71, S. 209. Laurent, Ebend. Bd. 35, S. 108; Annales de chim. et de phys. [3] Bd. 3, S. 378 u. 484. Hofmann, Ebend. Bd. 82, S. 383; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 48, S. 262; Bd. 53, S. 11. — Gericke: Journ. für prakt. Chem. Bd. 95, S. 177.

Digitized by Google

Die ammoniakalische Lösung von Isatin giebt mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupfer- oder Silbersalz Niederschläge von Isatin-Metalloxyd-Ammoniak, $2\,CuO \,.\, C_{16}H_3NO_2 + NH_3$ und $AgO \,.\, C_{16}H_4NO_3 + NH_3$.

Durch Einwirkung verschiedener Körper auf Isatin werden mannigfache Zersetzungsproducte erhalten. Chlor verwandelt Isatin bei Gegenwart von Wasser leicht in Chlorisatin, $C_{16}H_4ClNO_4$, welches dem Isatin sehr ähnlich ist, und sich auch gegen andere Körper, gegen Kali, Ammoniak u. s. w. ähnlich verhält. Chlor wirkt auch im Sonnenlicht nicht weiter verändernd auf Chlorisatin ein. Bei der Behandlung von Indigblau mit Chlor entsteht dagegen neben Chlorisatin auch Bichlorisatin, $C_{16}H_3Cl_2NO_4$, welches aus Alkohol in morgenrothen Krystallen erhalten wird. Letzteres giebt analoge Zersetzungsproducte wie Isatin und Chlorisatin. Ueberschüssiges Chlor wirkt in alkoholischer, nicht in wässeriger Lösung zerlegend auf die Chlorisatine ein, es bildet sich zuletzt Chloranil, Trichlorphenylsäure und Trichloranilin. Diese Körper zuerst im unreinen Zustande dargestellt, wurden als Chlorindopten, Chlorindoptensäure und Chlorindatmit bezeichnet; das letztere ward dann als Trichloranil, die Chlorindoptensäure als Chlorphenylsäure, und das Chlorindopten als ein Gemenge beider erkannt.

Durch Einwirkung von Brom erhält man in gleicher Weise die den Chlorisatinen analogen: Bromisatin, $C_{16}H_4BrNO_4$, und Bibromisatin, $C_{16}H_3Br_2NO_4$, welche analoge Derivate geben wie Isatin und Chlorisatin.

Jod scheint ohne Einwirkung auf Isatin zu sein.

Salpetersäure zersetzt Isatin beim Kochen, es bildet sich Nitrosalicylsäure (früher als Anilsäure oder Indigosäure bezeichnet), bei weiterer Einwirkung Pikrinsäure. Auch rauchende Schwefelsäure zersetzt es. Durch Einwirkung von Kalilauge geht das Isatin langsam in der Kälte, rasch beim Kochen unter Aufnahme von Wasser in Isatinsäure über (s. S. 172). Das Chlor- und Bromisatin bilden bei Einwirkung von Alkali Chlor- und Bromisatinsäuren. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich Anilin, Kohlensäure und Wasserstoff; in analoger Weise zersetzen sich die Chlor- und Bromisatine, Chlor- und Bromanilin bildend. Mit Ammoniak bilden sich Amidverbindungen von verschiedener Zusammensetzung (s. S. 174). Beim Erhitzen von Isatin mit sauren schwefligsauren Alkalien oder beim Einleiten von schwefliger Säure in die alkalische Lösung von Isatin bilden sich krystallisirbare Doppelverbindungen, ähnlich den analogen Verbindungen der Aldehyde, welche Verbindungen als isatinschwefligsaure Salze bezeichnet sind. Das Kalisalz, $KO \,.\, C_{16}H_4NO_3 \,.\, S_2O_4 + 2\,HO$, bildet blassgelbe Krystalle; das Ammoniumsalz, $NH_4O \,.\, C_{16}H_4NO_3 \,.\, S_2O_4 + 2\,HO$, blassgelbe Tafeln; sie lösen sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser; Salzsäure zersetzt die Salze unter Abscheidung von Isatin und schwefliger Säure. Aehnliche Verbindungen wie die Sulfite der Alkalien bilden die Sulfite der organischen Basen, Anilin u. a. m.

Salpetrige Säure auf in Wasser vertheiltes Isatin geleitet bildet wie Salpetersäure zuerst Nitrosalicylsäure dann Pikrinsäure.

Digitized by Google

Mit Jodwasserstoff [1]) von 1,4 specif. Gew. auf 100° erhitzt giebt Isatin zuerst Isatyd, $C_{16}H_6NO_4$ (S. 175); beim weiteren Erhitzen auf 140° bildet sich eine dunkelgrüne Masse, ein Gemenge, bestehend aus Isaton, $C_{32}H_{12}N_2O_3$, gelblich weisse Krystallnadeln; Isatopurpurin, $C_{32}H_{14}N_2O_3$, violettrothe Nadeln; und Isatochlorin, $C_{32}H_{12}N_2O_5$, ein grüner Körper.

In heisser alkoholischer Lösung, mit Schwefelwasserstoff behandelt, geht das Isatin unter Abscheidung von Schwefel und Wasser in Sulfesatyd oder Bisulfisatyd, $C_{16}H_6NO_2S_2$, über, welches sich auf Zusatz von Wasser als gelblich graues geruchloses und geschmackloses Pulver abscheidet; es ist unlöslich in Wasser, löslich in kochendem Alkohol und Aether. Durch Einwirkung von Aetzkali geht das in Alkohol gelöste Sulfesatyd unter Bildung von Schwefelkalium, indem es 1 Aeq. Sauerstoff für 1 Aeq. Schwefel aufnimmt, in Sulfasatyd, Monosulfisatyd, $C_{16}H_6NO_3S$, über, ein weisses geruch- und geschmackloses in Wasser unlösliches Pulver.

Concentrirte Kalilauge entzieht dem Bisulfisatyd beim Erhitzen allen Schwefel unter Bildung von Indin, $C_{16}H_5NO_2$ (s. S. 176).

Bei Einwirkung von doppelt-schwefligsaurem Ammoniak auf Sulfesatyd bildet sich ein Ammoniaksalz von sulfisataniger Säure, $HO . C_{16}H_6NO_3S_2O_4$; und zuweilen daneben Isatan, ein weisses in kochendem Alkohol schwerlösliches Pulver, welches beim Erhitzen in Isatin, $C_{16}H_5NO_4$, und Indin (s. S. 176) zerfällt.

Durch Schwefelammonium sowie durch Behandlung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure geht Isatin, im ersteren Fall unter Abscheidung von Schwefel, in Isatyd über, $C_{16}H_6NO_4$; die Chlor- und Bromisatine bilden ebenso Chlor- und Bromisatyde.

Natriumamalgam zersetzt Isatin in concentrirter wässeriger Lösung unter Entwickelung von Wasserstoff zu Hydrindinsäure oder Dioxindol $C_{16}H_7NO_4$ (s. S. 175.) — In saurer Lösung geht das Isatin hierbei in Isatan, $C_{32}H_{13}N_2O_8$, über, ein in weissen Würfeln krystallisirender Körper, der in Wasser unlöslich, in kochendem Alkohol oder Aether löslich ist; er wird beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung zersetzt; es bildet sich hydrindinsaures Kali neben Indiretin, $C_{16}H_8NO_4$. Dieser letztere Körper entsteht auch beim Kochen von Isatin mit Zinn und Salzsäure, hier neben einem violettrothen Pulver, welches bei 180° ein gelbes Sublimat giebt. Das Indiretin ist ein allmälig krystallinisch werdendes Harz, welches sich leicht in Alkohol, Aether und in Kalilauge löst, und aus letzterer Lösung durch Säure gefällt wird [2]).

Isatinsäure, $C_{16}H_7NO_6$. Die Isatinsäure bildet sich beim Kochen von Isatin mit Kalilauge; sie lässt sich aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abscheiden und bleibt beim Eindampfen des Filtrats im Vacuum als ein weisses flockiges Pulver zurück; sie löst sich in Wasser, die

---

[1]) Schützenberger, Journ. für prakt. Chem., Bd. 97, S. 157. — [2]) Baeyer und Knop, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 140, S. 9 u. S. 295.

Digitized by Google

farblose Lösung wird beim Erhitzen rasch braun unter Abscheidung von Isatinkrystallen. Die isatinsauren Salze, $MO.C_{16}H_6NO_5$, sind meistens in Wasser löslich; das Silbersalz ist ein blassgelber Niederschlag.

Isatinschwefelsäure, $HO.C_{16}H_4NO_3.S_2O_6 + 4HO$, bildet sich bei der Oxydation der Indigblauschwefelsäure mit Chromsäure [1]); durch Zersetzung des Barytsalzes und Abdampfen des Filtrats wird die freie Säure in gelben seideglänzenden Krystallen erhalten, die sich leicht in Wasser, schwierig in Weingeist lösen. Das isatinschwefelsaure Kali, $KO.C_{16}H_4NO_3.S_2O_6 + 2HO$, krystallisirt in goldgelben Nadeln, die sich in 20 Thln. kaltem, leichter in heissem Wasser lösen, in Alkohol unlöslich sind. Das durch Fällung erhaltene Barytsalz, $BaO.C_{16}H_4NO_3.S_2O_6 + 3HO$, bildet mennigrothe Krystallschuppen.

Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen die Isatinschwefelsäure selbst beim Erhitzen nicht; beim Erhitzen mit überschüssigem wässerigen Alkali geht sie, analog wie das Isatin in Isatinsäure, in Isatinsäure-Schwefelsäure (zweibasische Isatinschwefelsäure) über: $2HO.C_{16}H_5NO_4.S_2O_6$; diese Säure ist noch nicht isolirt, weil sie bei Abscheidung der Basen wieder in Isatinschwefelsäure übergeht. Das Barytsalz der Isatinsäure-Schwefelsäure, $2BaO.C_{16}H_5NO_4.S_2O_6 + 6HO$, wird durch Kochen des isatinschwefelsauren Baryts mit überschüssigem Barytwasser erhalten; es krystallisirt in seideglänzenden Nadeln.

Die Isatinschwefelsäure wird wie das Isatin leicht reducirt; beim Erwärmen mit Schwefelammonium bildet sich unter Abscheidung von Schwefel hydrindinschwefelsaures Ammoniak, welches durch Abdampfen der Lösung bei Luftabschluss als weisses Krystallpulver erhalten wird. Durch Zersetzung dieses Salzes mit Chlorbarium wird das Barytsalz, $BaO.C_{16}H_6NO.S_2O_6 + 4HO$, dargestellt; es bildet glänzende weisse Krystallschuppen. Durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure wird die freie Hydrindinschwefelsäure erhalten, $HO.C_{16}H_6NO.S_2O_6$, eine strahlig krystallinische, in Wssser leicht lösliche Masse, welche sich an der Luft röthlich färbt.

Die hydrindinschwefelsauren Salze gehen in alkalischer Lösung an der Luft, sowie durch Erhitzen mit Salpetersäure leicht in indinschwefelsaure Salze, $HO.C_{16}H_5NO_2.S_2O_6$, über. Die freie Säure, aus dem Barytsalz durch Schwefelsäure abgeschieden, wird durch Verdunsten der Lösung krystallisirt erhalten; sie giebt mit Wasser eine dunkelrothe Lösung, in Alkohol ist sie wenig löslich; sie färbt Wolle und Seide scharlachroth; die Salze sind fast alle in Wasser löslich, schwerlöslich in Salzlösungen. Das Kalisalz, $KO.C_{16}H_5NO_2.S_2O_6 + 5HO$, bildet ein carminrothes krystallinisches Pulver, oder tief dunkelrothe, fast metallisch glänzende Krystallnadeln. Schwefelwasserstoff reducirt die Indinschwefelsäure wieder zu Hydrindinschwefelsäure.

---

[1]) G. und A. Schlieper, Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 120, S. 1; Jahresbericht 1860, S. 689.

Digitized by Google

Bei der Reduction der Isatinschwefelsäure wird durch Kochen der erhaltenen Lösung mit Baryt das Salz der Leucidinschwefelsäure erhalten: $BaO . C_{16}H_8NO_3 . S_2O_6 + 5 HO$; die Säure ist krystallisirbar, sie wird weniger leicht in Indinschwefelsäure übergeführt, als Hydrindinschwefelsäure [1]).

Isatinamide [2]). Bei Einwirkung von Ammoniak auf Isatin und dessen Chlor- und Bromderivate entstehen verschiedene amidartige Verbindungen, von denen manche noch unvollkommen untersucht sind.

Isatinamid, Imesatin, $C_{16}H_6N_2O_2$, entsteht beim Einleiten von trocknem Ammoniakgas auf Isatin bei Gegenwart von Alkohol und Aether. Es bildet dunkelgelbe Prismen, die sich nicht in Wasser, schwierig in Aether, leichter in Alkohol lösen.

Die analogen Amidverbindungen werden aus Chlorisatin und Bichlorisatin [3]) erhalten.

Isatinimid, Imasatin, $C_{32}H_{11}N_3O_6$, wird aus in Weingeist gelöstem Isatin durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak erhalten. Es krystallisirt in graugelben Körnern, ist unlöslich in Wasser und Aether, und selbst in kochendem Alkohol wenig löslich.

Chlorisatin und Bibromisatin geben die entsprechenden Imide.

Aus Bibromisatin, Alkohol und Wasser erhielt Laurent einen rosenrothen Körper, den er Bromcarmindin ($C_{64}H_{15}Br_8N_7O_{10}$) nennt.

Isatinaminsäure, Isamsäure, $HO . C_{32}H_{12}N_3O_7$. Eine Aminsäure, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Isatin, leichter durch Erhitzen von isatinsaurem Ammoniak erhalten wird. Die Isatinaminsäure bildet schön rothe dem Quecksilberjodid gleiche Blättchen; sie sind unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leichter in Aether. Die Säure löst sich leicht in Alkalien.

Chlorisatinaminsäure wird aus chlorisatinsaurem Ammoniak erhalten.

Isatinsäureamid, Isamid, Amasatin, $C_{32}H_{14}N_4O_6$. Dieses Product bildet sich auch bei Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Isatin, leichter beim starken Trocknen von isatinaminsaurem Ammoniak; ein gelbes Pulver, welches in Wasser und Alkohol fast unlöslich ist, bei längerem Kochen mit Wasser geht es in isatinaminsaures Ammoniak über.

Aus Chlorisatin und Bichlorisatin werden analoge Verbindungen $C_{32}H_{12}Cl_2N_4O_6$, $C_{32}H_{10}Cl_4O_6$ und $HO . C_{32}H_8Cl_4N_3O_7$ dargestellt.

Isatimid. Wenn mit Alkohol befeuchtetes Isatin mit Ammoniakgas behandelt wird, so bildet sich neben Isatinamid noch Isatimid, $C_{48}H_{17}N_3O_8$, Isatilim, $C_{48}H_{16}N_4O_{10}$, und Amisatin, $C_{96}H_{39}N_{11}O_{18}$.

Auch bei Einwirkung von Anilin auf in Alkohol gelöstes Isatin entstehen die den Amiden analogen Anilverbindungen; so das Isatinanil

---

[1]) Schlieper, A. a. O. S. 33. — [2]) Laurent, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 3, S. 483; Journ. für prakt. Chem., Bd. 25, S. 457; Bd. 35, S. 121. — [3]) Gericke, Journ. für prakt. Chem., Bd. 95, S. 363.

Digitized by Google

oder Phenylimesatin oder Phenylisatimid [1]), ein krystallinischer Körper, $C_{28}H_{10}N_2O_2 = C_{16}H_3(C_{12}H_7N)NO_2$; durch Einwirkung von Chloranilin oder Bromanilin werden Chlor- und Bromisatinanil dargestellt.

Durch Einwirkung von Aethylanilin auf Isatin entsteht Aethylphenylisatamid $(C_{16}H_5NO_2)(C_{12}H_5)_2(C_4H_5)_2N_2$, welches in gelben Blättchen krystallisirt, die sich leicht in Alkohol, wenig in Aether lösen.

Amylamin giebt mit Isatin erhitzt Amylisatimid, $(C_{16}H_5NO_2)(C_{10}H_{11})N$, ein in Blättchen krystallisirender Körper [2]).

Isatyd. Zusammensetzung: $C_{16}H_6NO_4$ oder $C_{32}H_{12}N_2O_8$. Dieser Körper wird durch Einwirkung von Schwefelammonium auf in Alkohol gelöstes Isatin erhalten, wobei es sich unter Abscheidung von Schwefel bildet; oder man übergiesst Isatin mit Wasser und wenig Schwefelsäure bei Berührung mit Zink; das Isatyd scheidet sich als krystallinisches Pulver ab. Es ist grauweiss, unlöslich in Wasser und schwerlöslich in kochendem Alkohol oder Aether. Es zersetzt sich beim Erhitzen, Salpetersäure verwandelt es in ein violettes Pulver, das sich bei weiterer Einwirkung löst. Weingeistige Kalilauge spaltet das Isatyd $(C_{32}H_{12}N_2O_8)$ in Isatin $(C_{16}H_5NO_4)$ und Hydrindinsäure, $C_{16}H_7NO_4$ (Knop und Baeyer).

Das dem Isatyd analoge Chlorisatyd, $C_{16}H_5ClNO_4$, und das Bichlorisatyd, $C_{16}H_4Cl_2NO_4$, werden aus Chlorisatin oder Bichlorisatin in gleicher Weise wie das Isatyd aus Isatin durch Einwirkung von Schwefelammonium dargestellt; sie zeigen analoge Eigenschaften und geben entsprechende Zersetzungsproducte.

Hydrindinsäure, Dioxindol [3]). Zusammensetzung: $C_{16}H_7NO_4$. Es bildet sich leicht, wenn man Isatin oder Isatyd mit Wasser und Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur zusammenbringt. Die zuerst dunkelviolette Flüssigkeit färbt sich nach einiger Zeit braun, zuletzt schmutzig gelb; die mit Salzsäure neutralisirte Flüssigkeit wird dann mit Chlorbarium gefällt, und das reine Barytsalz mit Wasser und Schwefelsäure zersetzt und zuletzt im Vacuum eingedampft.

Die Hydrindinsäure krystallisirt in weissen Nadeln oder rhombischen Prismen; sie löst sich in 12 Thln. kaltem oder 6 Thln. kochendem Wasser, in 15 Thln. kaltem oder 10 Thln. kochendem Alkohol; sie wird über 130° zersetzt. Die Hydrindinsäure verbindet sich mit Salzsäure und Schwefelsäure zu krystallinischen Verbindungen, $C_{16}H_7NO_4 . HCl$ und $C_{16}H_7NO_4 . S_2O_6 + 4HO$. Sie verbindet sich aber auch mit Basen: das Natronsalz, $NaO . C_{16}H_6NO_3$, bildet silberglänzende Schüppchen, die sich in Wasser leicht lösen; die übrigen Salze von analoger Zusammensetzung sind in Wasser und Alkohol schwer löslich.

Es lassen sich in der Hydrindinsäure 1 oder 2 Atome Wasserstoff durch Chlor und Brom ersetzen. Bei der Behandlung der Verbindung

---

1) Engelhardt, Journ. für prakt. Chem., Bd. 65, S. 261. — 2) Schiff, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 144. S. 45; Jahresbericht 1866, S. 637. — 3) Knop, Journ. für prakt. Chem., Bd. 97, S. 65. Baeyer und Knop, Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 140, S. 9 u. 295.

mit salpetriger Säure entsteht Nitrosohydrindinsäure (Nitrodioxindol), ein gelbes krystallinisches Pulver, $C_{16}H_6(NO_2)NO_4$, welches bei der Behandlung mit Eisenvitriol und Kalilauge Azohydrindinsäure (Azodioxindol), $C_{16}H_6N_2O_4$, giebt; bei Einwirkung von Natriumamalgam in alkalischer Lösung dagegen zu Azoxindol, $C_{16}H_7N_2O_3$, reducirt wird, und in saurer Lösung mit Natriumamalgam behandelt einen sauerstoffärmeren Körper, das Oxindol, $C_{16}H_7NO_2$, giebt, welcher in langen farblosen Nadeln krystallisirt. Diesem letzten Körper kann durch Erhitzen mit Zinkstaub aller Sauerstoff entzogen werden, es entsteht dann Indol, $C_{16}H_7N$, nach Baeyer das Radical der Indigogruppe; dieser Körper, der auch aus Indigblau oder Indigweiss entstehen kann (s. S. 167), destillirt bei hoher Temperatur unzersetzt und bildet ein krystallinisch erstarrendes Oel, das einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan roth färbt.

Bei der Verdauung von Eiweisskörpern so wie bei Zersetzung derselben durch Kalihydrat bilden sich dem Indol ähnliche Producte (Baeyer).

Durch anhaltendes Kochen einer Lösung von Dioxindol mit Glycerin bildet sich α-Indin, ein violettrothes Pulver, $C_{16}H_5NO_2$ nach Knop, also dem blauen Indigo isomer oder vielleicht polymer.

Indin[1]) von Laurent, β-Indin nach Knop. Zersetzungsproduct des Isatyds, des Sulfesatyds und des Sulfasatyds durch Einwirkung von Kali. Zusammensetzung: $C_{16}H_5NO_2$ oder $C_{32}H_{10}N_2O_4$. Isomer also oder vielleicht polymer mit dem Indigblau. Knop ist dagegen der Ansicht, dass dieses β-Indin $= C_{16}H_6NO_2$, und daher mit dem Indigweiss isomer oder vielleicht polymer sei. Ein schön dunkelrothes Pulver unlöslich in Wasser, auch in kochendem Alkohol und Aether wenig löslich.

Indin wird am leichtesten erhalten, wenn man Sulfesatyd mit concentrirter Kalilauge zusammenreibt, nach einigen Minuten ein wenig Alkohol zusetzt, bis die Masse schön roth ist, worauf mit Alkohol verdünnt, filtrirt und ausgewaschen wird.

Indin giebt mit Salpetersäure erhitzt Nitrindin, $C_{16}H_4(NO_4)NO_2$. Aus den Chlor- und Bromisatyden werden durch Kalilauge die entsprechenden Chlor- und Brom-Indine erhalten.

Mit Alkohol befeuchtetes Indin giebt bei Einwirkung von warmer concentrirter Kalilauge einen schwarzen Krystallbrei von indinsaurem Kali, $KO.C_{16}H_5NO_2$; beim längeren Erhitzen zersetzt sich das Salz und aus der dabei gebildeten Lösung scheiden sich weisse, seideartige Krystalle ab von hydrindinsaurem[2]) Kali (Laurent). Die Zusammensetzung dieses Körpers ist nicht mit Sicherheit bestimmt, nach Laurent: $C_{32}H_{11}N_2O_5 = 2(C_{16}H_5NO_2) + HO$. Neben dem Hydrindin bildet sich noch ein blassgelber in Wasser fast unlöslicher Körper, das Flavindin ($C_{48}H_{15}N_3O_6$?), welches mit dem Indin isomer oder polymer ist.

---

[1]) Laurent, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 3, p. 471; Journ. für prakt. Chem. Bd. 47, S. 159. — [2]) Die Hydrindinsäure von Laurent ist verschieden von der gleichnamigen Säure von Knop, dem Dioxindol von Baeyer, s. S. 175.

Digitized by Google

Es möge hier noch eine Zusammenstellung der Derivate des Indigblaus Platz finden:

Indigblau	$C_{16}H_5NO_2$	Phönicinschwefelsäure	$C_{32}H_{10}N_2O_4.S_2O_6$
Indigweiss	$C_{16}H_6NO_2$	Indigblauschwefelsäure	$C_{16}H_5NO_2.S_2O_6$
Isatin	$C_{16}H_5NO_4$	Isatinamid	$C_{16}H_4NO_2.H_2N$
Isatyd	$C_{16}H_6NO_4$	Isatinschweflige Säure	$C_{16}H_5NO_4.S_2O_4$
Isatinsäure (Trioxindol)	$C_{16}H_7NO_6$	Isatinschwefelsäure	$C_{16}H_5NO_4.S_2O_6$
Hydrindinsäure (Dioxindol)	$C_{16}H_7NO_4$	Sulfisatyd	$C_{16}H_6NO_3S$
Indiretin	$C_{16}H_8NO_4$	Indinschwefelsäure	$C_{16}H_6NO_3.S_2O_6$
Oxindol	$C_{16}H_7NO_2$	Hydrindinschwefelsäure	$C_{16}O_2H_7N.S_2O_6$.
Indol	$C_{16}H_7N$		
α-Indin	$C_{16}H_5NO_2$		
β-Indin	$C_{16}H_6NO_2$		

Flechtensäuren und Flechtenfarbstoffe.

In vielen Flechten kommen eigenthümliche zum Theil farbige Körper von schwach sauren Eigenschaften vor, welche unmittelbar oder häufiger nach verschiedenen Umwandlungen in gefärbte Verbindungen, in Farbstoffe überzugehen vermögen. In einer Reihe von Flechten finden sich die gleichen oder sehr ähnliche Verbindungen, welche sich besonders durch ihr Verhalten gegen Wasser, wässerige Alkalien und gegen Alkohol auszeichnen. Bei Einwirkung von heissem Wasser entstehen zuerst durch Aufnahme der Elemente desselben nur leichtlösliche Säuren, die durch länger fortgesetztes Kochen besonders bei höherem Druck weiter zerfallen; bei vielen Flechtensäuren treten als Endproducte Orcin (oder ähnliche Körper, so das homologe Betaorcin) und Kohlensäure auf. Bei einigen Körpern entsteht hierbei neben anderen Körpern eine mannitartige Substanz, das Erythrit. Wässerige Alkalien bewirken die gleiche Zerlegung wie Wasser, nur ungleich rascher. Alkohol verbindet sich bei Siedhitze mit manchen dieser Flechtensäuren unmittelbar zu Aethylverbindungen. Viele dieser Körper geben auch bei der trocknen Destillation Orcin. — Eisenchlorid färbt die meisten dieser Flechtenkörper röthlich; eine ähnliche Färbung tritt bei Anwendung von Chlorkalklösung ein, welche Färbung bald wieder verschwindet und durch einen Ueberschuss von Chlorkalk sogleich zerstört wird. Mit Ammoniak befeuchtet absorbiren die Flechtensubstanzen an der Luft meist rasch Sauerstoff, sich dabei blau oder roth färbend. Diese Umwandlung wird zur Darstellung der Flechtenfarbstoffe Orseille und Lackmus benutzt. Um den Gehalt der Flechten an Chromogen zu ermitteln, kann man das Verhalten gegen Chlorkalk, besser gegen unterchlorigsaures Natron benutzen; man macerirt die Flechten wiederholt mit Wasser und Kalkmilch, und versetzt das Filtrat mit dem gelösten Hypochlorid von bekannter Stärke; nachdem

Digitized by Google

die zuerst auftretende blutrothe Färbung verschwunden ist, setzt man von Neuem Chlorlösung zu, so lange bei weiterem Zusatz noch eine rothe Färbung eintritt; die verbrauchte Menge an Chlorkalk entspricht der Menge an Chromogen.

Orsellsäure.

Alpha-Orsellsäure. Lecanorsäure. Diorsellinsäure[1]). Diese Säure ist hauptsächlich von Schunck, Stenhouse und Hesse untersucht. Sie findet sich in verschiedenen Arten von *Roccella* und *Variolaria*, nach Hesse besonders in *R. tinctoria Dec.* von den Cap-Verdischen Inseln. Zusammensetzung: $C_{32}H_{14}O_{14} + 2HO$. Die Orsellsäure bildet feine weisse Krystallnadeln, welche geruch- und geschmacklos sind und sich in 2500 Thln. kochendem Wasser lösen, aus welcher Lösung sie beim Erkalten wieder krystallisiren; sie lösen sich in 150 Thln. kaltem oder 15 Thln. siedendem Weingeist, und in 80 Thln. Aether von 15° (nach Hesse in 24 Thln. Aether von 20°).

Zur Darstellung von Orsellsäure wird die zerkleinerte Flechte mit Aether ausgezogen und das Filtrat verdampft; der Rückstand wird in Kalkmich gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure gefällt und der Niederschlag aus heissem Alkohol krystallisirt; man löst dann in einer ungenügenden Menge Aether, um eine darin schwerlösliche Substanz abzuscheiden; dampft das Filtrat ein und krystallisirt nochmals aus heissem Alkohol. Einfacher ist es, die Flechte mit einer dünnen Kalkmilch zu maceriren, und das Filtrat sogleich mit Salzsäure zu neutralisiren; der gallertartige Niederschlag wird nach dem Abtropfen und Abwaschen auf einer Gypsplatte getrocknet und dann aus heissem Alkohol krystallisirt.

Die Orsellsäure schmilzt bei 153° zu einer Flüssigkeit, die sich bei etwas höherer Temperatur leicht unter Kohlensäureentwickelung und Bildung von Orcin zersezt; bei Kochen mit Wasser bildet sich unter Aufnahme der Elemente desselben Orsellinsäure; beim Kochen mit Weingeist entsteht rasch Orsellinsäure-Aethyl, daher bei der Darstellung von Orsellsäure das Sieden mit Alkohol zu vermeiden ist. Beim Erwärmen mit wässerigen Alkalien geht die Orsellsäure leicht zuerst in Orsellinsäure über, letztere zerfällt dann rasch in Kohlensäure und Orcin. Chlorkalk färbt die Orsellsäure tief roth, ein Ueberschuss zerstört die Farbe rasch. Bei Einwirkung von Brom auf Orsellsäure in ätherischer Lösung entsteht Dibromorsellsäure ($C_{32}H_{12}Br_2O_{14}$), weisse Prismen, die bei 179° schmelzen und weiter erhitzt sich leicht zersetzen, und Tetrabromorsellsäure ($C_{32}H_{10}Br_4O_{14}$), blassgelbe Prismen, die bei 157° schmelzen. In ammoniakalischer Lösung färbt

[1]) Schunck, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 41, S. 157; Bd. 54, S. 261; Bd. 61, S. 72; Pharm. Centralbl. 1842, S. 139; 1845, S. 721. Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm Bd. 68, S. 57; Bd. 125, S. 353; Pharm. Centralbl. 1848, S. 316; Chem. Centralbl. 1863, S. 855; 1867, S. 635. Strecker, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 68, S. 112. Hesse, Ebendas. Bd. 139, S. 22; Chem. Centralbl. 1866, S. 673.

Digitized by Google

Orsellsäure sich an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff schön purpurroth. Eine basische Lösung von Orsellsäure reducirt beim Erhitzen Silber- und Goldsalz.

Die Orsellsäure verbindet sich mit den Alkalien zu krystallisirbaren in Wasser löslichen Verbindungen; das neutrale orsellsaure Ammoniak wird durch basisches Bleiacetat und durch salpetersaures Silber gefällt, der letztere Niederschlag zersetzt sich schnell unter Abscheidung von Silber. Durch Lösen der Säure in Barytwasser, Fällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure, Auskochen des Niederschlags mit Alkohol und Filtriren wird das Barytsalz, $BaO . C_{32} H_{13} O_{13}$, in Krystallen erhalten; beim Kochen mit Wasser geht dieses Salz leicht in orsellinsaures Salz über; nach Hesse wird aus einer verdünnten Lösung von Lecanorsäure in Barytwasser durch Kohlensäure nur der freie Baryt gefällt; die neutrale Lösung des Barytsalzes hält sich dann längere Zeit unverändert.

Betaorsellsäure nennt Stenhouse eine Flechtensäure aus einer Varietät der *Roccella tinctoria* vom Cap der guten Hoffnung, welche nach ihm die Zusammensetzung $= C_{34} H_{16} O_{15}$, sonst im Wesentlichen die Eigenschaften der Alphaorsellsäure zeigt, nur ausser der verschiedenen Zusammensetzung sich auch etwas weniger löslich in kochendem Wasser zeigen soll.

Erythrinsäure.

Erythrin [1]). Eine Flechtensäure, von Heeren zuerst dargestellt von Schunck, Stenhouse und von Hesse untersucht. Zusammensetzung: $C_{40} H_{22} O_{20} + 3 HO$. Sie findet sich in der *Roccella fuciformis Ach.*, vielleicht auch in einigen Arten Lecanora. Die Erythrinsäure krystallisirt aus der heissen alkoholischen Lösung in feinen, geruch- und geschmacklosen Nadeln, die sich in 240 Thln. kochendem Wasser, leicht in Alkohol, schwierig in Aether (328 Thle. bei 20⁰) lösen.

Die Erythrinsäure lässt sich durch Ausziehen der Flechte mit Ammoniak oder mit Alkohol, am besten durch Maceriren mit Kalkmilch und Fällen des Filtrats mit Salzsäure darstellen; die gallertartige Masse wird wie die Lecanorsäure gereinigt.

Die krystallisirte Erythrinsäure verliert bei 100^0 alles Krystallwasser, sie schmilzt bei 150^0; bei höherer Temperatur zersetzt sie sich unter Bildung von Orcin und Kohlensäure. Durch Kochen mit Wasser zerfällt Erythrinsäure in Orsellinsäure und Pikroerythrin; letzteres zerlegt sich bei fortgesetztem Kochen in Erythrit und Orsellinsäure, welche Säure aber dann weiter zersetzt wird in Orcin und Kohlensäure:

[1]) Heeren, Schweigg. Journ. Bd. 59, S. 313. Kane, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 39, S. 31. Schunck, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 61, S. 64 Stenhouse, Ebendas. Bd. 68, S. 72. Hesse, Ebendas. Bd. 117, S. 304; Bd. 139, S. 29. Strecker, Ebendas. Bd. 68, S. 111.

Digitized by Google

$$\underbrace{C_{40}H_{22}O_{20}}_{\text{Erythrinsäure}} + 2HO = \underbrace{C_{16}H_8O_8}_{\text{Orsellinsäure}} + \underbrace{C_{24}H_{16}O_{14}}_{\text{Pikroerythrin}}$$

$$\underbrace{C_{24}H_{16}O_{14}}_{\text{Pikroerythrin}} + 2HO = \underbrace{C_8H_{10}O_8}_{\text{Erythrit}} + \underbrace{C_{16}H_8O_8}_{\text{Orsellinsäure}}$$

$$\underbrace{C_{16}H_8O_8}_{\text{Orsellinsäure}} = \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin}} + C_2O_4$$

Danach kann die Erythrinsäure als zweifach-orsellinsaures Erythrit, das Pikroerythrin als einfach-orsellinsaures Erythrit angesehen werden. Beim Kochen mit Alkalien erfolgt die Zerlegung der Erythrinsäure leichter noch als durch Wasser. Beim Kochen mit absolutem Alkohol bildet sich Pikroerythrin und Orsellinsäure-Aether; beim Kochen mit Amylalkohol neben dem ersteren Producte orsellinsaures Amyl.

Erythrinsäure in Berührung mit wässerigem Ammoniak absorbirt an der Luft begierig Ammoniak, sich roth färbend (Bildung von Orseille); gelöster Chlorkalk färbt die Säure violett, durch überschüssigen Chlorkalk wird die Farbe sogleich zerstört. Die alkoholische Lösung von Erythrinsäure wird durch wenig Eisenchlorid roth gefärbt. Chlorgas zersetzt das in Wasser vertheilte Erythrin unter Bildung einer harzartigen Masse. Brom verwandelt die in Aether vertheilte Erythrinsäure in Tribromerythrinsäure, $C_{40}H_{19}Br_3O_{20}$, welche weisse Krystalle bildet, die durch Kochen mit Alkohol zersetzt werden unter Bildung von gebromtem Orsellinsäure-Aethyl und gebromtem Pikroerythrin.

Die Erythrinsäure ist eine schwache Säure; ihre mit Magnesia frisch bereitete Lösung giebt mit essigsaurem Blei einen weissen Niederschlag, $3PbO . C_{40}H_{22}O_{20}$.

Beta-Erythrinsäure.

Nach Menschutkin[1]) und Lamparter[2]) fand sich zuweilen in einer Valparaisoflechte, einer Varietät von *Roccella tinctoria*, eine von der gewöhnlichen Erythrinsäure etwas differirende β-Erythrinsäure, $C_{42}H_{24}O_{20} + 2HO$, welche, nach der gleichen Methode wie die anderen Flechtensäuren dargestellt, ein weisses krystallinisches Pulver ist, das bei 115° bis 116° unter Kohlensäureentwickelung schmilzt; aber die übrigen Eigenschaften der gewöhnlichen Erythrinsäure zeigt. Es löst sich in Barytwasser, wird aber durch Kohlensäure vollständig daraus gefällt; mit Alkohol einige Zeit gekocht giebt es orsellinsaures Aethyl und β-Pikroerythrin; beim Kochen mit Wasser giebt es Orsellinsäure und β-Pikroerythrin (s. S. 184):

$$\underbrace{C_{42}H_{24}O_{20}}_{\beta\text{-Erythrinsäure}} = \underbrace{C_{16}H_8O_8}_{\text{Orsellinsäure}} + \underbrace{C_{26}H_{16}O_{12}}_{\beta\text{-Pikroerythrin}}$$

---

[1]) Bullet. de Soc. chim. [2] Bd. 2, S. 424; Jahresber. 1864, S. 548. [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 134, S. 243; Jahresber. 1865, S. 589.

Digitized by Google

Orsellinsäure.

Erythrelinsäure. Alphaorsellinsäure. Zum Theil als Lecanorsäure beschrieben. Ein durch Zersetzung verschiedener Flechtensäuren entstehendes Product; es entsteht aus Orsellsäure, Erythrinsäure, Evernsäure u. a. beim Kochen mit reinem Wasser, leichter mit Baryt- oder Kalkwasser. Zusammensetzung: $C_{16}H_8O_8$.

Die Orsellinsäure krystallisirt in farblosen Prismen, sie schmeckt sauer und bitter; sie löst sich leicht in heissem Wasser, in kaltem oder heissem Weingeist und in (4,5 Thln.) Aether.

Zur Darstellung von Orsellinsäure neutralisirt man rohe gallertartige Orsellsäure genau mit Baryt- oder Kalkwasser, und erhitzt bis zur Lösung, bei Zusatz von Salzsäure fällt dann Orsellinsäure aus, die mit Wasser abgewaschen und danach aus schwachem warmen Weingeist krystallisirt wird. Die Bildung erfolgt hier einfach durch Spaltung unter Aufnahme von Wasser, ohne Entstehung anderer Producte:

$$\underbrace{C_{32}H_{14}O_{14}}_{\text{Orsellsäure}} + 2\,HO = 2\,.\underbrace{C_{16}H_8O_8}_{\text{Orsellinsäure}}$$

Durch die gleiche Behandlung wie aus Orsellsäure wird die Orsellinsäure aus Erythrinsäure, Evernsäure oder Betaorsellsäure dargestellt, hierbei entstehen als gleichzeitige Producte aus ersterer Pikroerythrin, aus Evernsäure Evernin und aus Betaorsellsäure Roccellin.

Die Orsellinsäure schmilzt bei 176° und zerfällt dann leicht in Orcin und Kohlensäure; sie wird beim fortgesetzten Kochen mit Wasser oder Alkalien in gleicher Weise zerlegt; mit Ammoniak in Berührung färbt sie sich leicht an der Luft; Chlorkalklösung färbt sie vorübergehend violett. Die orsellinsauren Alkalien und Erdalkalien sind leicht in Wasser löslich, das Barytsalz ist $BaO\,.\,C_{16}H_7O_7$, es ist in Wasser und Weingeist löslich; die Salze werden besonders leicht bei Ueberschuss von Base durch Erhitzen zersetzt unter Bildung von Carbonat.

Wird die ätherische Lösung von Orsellinsäure vorsichtig mit Brom versetzt, so entsteht Dibromorsellinsäure, $C_{16}H_6Br_2O_8$, kleine weisse Prismen, welche sich schwieriger in kochendem Wasser, leichter in Alkohol und Aether lösen; die Säure zersetzt sich beim Erhitzen vor dem Schmelzen; sie wird durch Kochen mit Wasser und wässerigen Alkalien unter Entwickelung von Kohlensäure zerlegt; beim Kochen mit Wasser allein entsteht zugleich eine farblose krystallisirbare Substanz, vielleicht Dibromorcin.

Beim Kochen mit Alkohol, Holzgeist oder Amylalkohol bilden sich die entsprechenden Orsellinsäure-Aether; die gleichen Verbindungen entstehen auch unmittelbar aus Orsellsäure oder Erythrinsäure beim Kochen mit den entsprechenden Alkoholen.

Orsellinsaures Aethyloxyd, von Heeren als Pseudorerythrin, von Kane als Erythrin bezeichnet, und je nach seiner Darstellung für lecanorsauren, orsellsauren oder erythrinsauren Aether gehalten, hat die

Digitized by Google

Zusammensetzung $C_4H_5O . C_{16}H_7O_7$; es krystallisirt in weissen Nadeln oder Blättchen, die sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen, auch leicht in Weingeist oder Aether löslich sind.

Zur Darstellung dieser Verbindung wird Orsellsäure oder Orsellinsäure mit absolutem Alkohol einige Stunden gekocht; beim Abdampfen der Lösung scheidet sich der Aether krystallinisch ab; die meistens gelb gefärbten Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt, nach Stenhouse am besten aus Benzol, welches den Aether löst, Pikroerythrin und andere Unreinigkeiten aber ungelöst lässt. Beim Kochen von Erythrinsäure mit Alkohol bildet sich neben Orsellinsäure-Aether Pikroerythrin. Bei Anwendung von wasserhaltendem Alkohol ist die Ausbeute an Flechtensäure-Aether geringer, weil ein Theil der Säure hierbei in Orcin und Kohlensäure zerfällt.

Der Orsellinsäure-Aether schmilzt beim Erhitzen (nach Kane bei 104^0), und zersetzt sich bei höherer Temperatur; beim Erhitzen mit wässerigen Alkalien bildet sich Kohlensäure, Alkohol und Orcin; die ammoniakalische Lösung des Aethers färbt sich an der Luft leicht roth; sie reducirt Gold- und Silberlösung; sie fällt bei Abschluss der Luft Bleisalze, einen weissen Niederschlag, $7 PbO . C_{20}H_{12}O_8$, bildend. Die wässerige Lösung des Orsellinsäure-Aethers verändert sich beim längeren Stehen an der Luft und absorbirt Sauerstoff, es bildet sich zuerst eine braune extractartige Masse, später eine krystallinische Substanz; Kane hat die erste als Amerythrin, die letztere als Telerythrin bezeichnet.

Bei Einwirkung von Brom auf Orsellinsäure entsteht Dibromorsellinsäure-Aether, der beim Kochen mit Baryt sich leicht zersetzt unter Abscheidung von kohlensaurem Baryt und einem rothen harzartigen Zersetzungsproducte des Dibromorcins. Bei Einwirkung von Chlor entsteht Dichlororsellinsäure-Aether.

Bei Einwirkung von Chlorjod auf Orsellinsäure-Aether entsteht Dijodorsellinsäure-Aether, $C_4H_5O . C_{16}H_5J_2O_7$. Diese Verbindung entsteht beim Zusammenbringen von Chlorjod und Orsellinsäure-Aether in verdünntem wässerigen Lösungen, und Umkrystallisiren des weissen Niederschlags zuerst aus Schwefelkohlenstoff, zuletzt aus Alkohol. Der Dijodorsellinsäure-Aether löst sich wenig in kochendem Wasser oder kaltem Spiritus, leichter in kochendem Alkohol, in Benzol oder Schwefelkohlenstoff. Er schmilzt über 100^0, und zersetzt sich unter Entwicklung von Joddämpfen.

Orsellinsaures Methyloxyd, $C_{18}H_{10}O_8 = C_2H_3O . C_{16}H_7O_7$, bildet sich bei Anwendung von Holzgeist in gleicher Weise wie der Aethyläther. Er krystallisirt in glänzenden Krystallnadeln, die sich leicht in kochendem Wasser, in Weingeist und Aether lösen; und sich ohne Zersetzung verflüchtigen lassen.

Der Orsellin-Methyläther zeigt dasselbe Verhalten wie der Methyläther. Beim Behandeln mit Chlorjod entsteht Dijodorsellinsäure-

Digitized by Google

methyläther, $C_2H_3O . C_{16}H_5J_2O_7$, der in Nadeln krystallisirt, er löst sich in kochendem Wasser, Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Orsellinsaures Amyloxyd, $C_{26}H_{18}O_8 = C_{10}H_{11}O . C_{16}H_7O_7$, bildet sich neben Pikroerythrin beim Kochen von Erythrinsäure mit Amylalkohol; wird die so erhaltene Masse mit Wasser gekocht, so entweicht das überschüssige Fuselöl, und der Amyläther scheidet sich als ein farbloses Oel ab, welches nach dem Erkalten erstarrt und durch Abgiessen und Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wird. Der Orsellin-Amyläther bildet farblose glasglänzende Krystalle, die sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Amylalkohol und Aether lösen; sie schmelzen bei 76° und destilliren bei höherer Temperatur unverändert über; Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung violett und Chlorkalk blutroth; der Aether löst sich in wässerigem Ammoniak und in Sodalauge, beim Kochen mit Barytwasser wird er unter Bildung von Orcin und Kohlensäure zersetzt. Bei langsamer Einwirkung von Brom entsteht Dibromorsellinsaures Amyloxyd, $C_{10}H_{11}O . C_{16}H_5Br_2O_7$, das in weissen Prismen krystallisirt, die sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und wässerigem Ammoniak lösen; die alkoholische Lösung giebt mit Bleizucker einen weissen amorphen Niederschlag, $2\,PbO . C_{26}H_{16}Br_2O_8$.

Pikroerythrin.

Erypikrin. Einfach-orsellinsaures Erythrit[1]). Zersetzungsproduct der Erythrinsäure. Zusammensetzung: $C_{24}H_{16}O_{14}$ oder $C_{16}H_7O_7$ $C_8H_9O_7$.

Das Pikroerythrin bildet farblose seidenglänzende Krystallnadeln von eigenthümlichem süsslichen und zugleich stark bitterm Geschmack; sie lösen sich leicht in heissem Wasser, auch in Alkohol und Aether.

Zur Darstellung von Pikroerythrin wird Erythrinsäure für sich allein oder nach Neutralisation mit Kalk oder Baryt kurze Zeit mit Wasser gekocht; es bildet sich neben Orsellinsäure Pikroerythrin, welches letztere beim Eindampfen der Mutterlauge krystallisirt:

$$\underbrace{C_{40}H_{22}O_{20}}_{\text{Erythrinsäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_{24}H_{16}O_{14}}_{\text{Pikroerythrin}} + \underbrace{C_{16}H_8O_8}_{\text{Orsellinsäure}}$$

Auch beim Kochen der Erythrinsäure mit Alkohol oder Amylalkohol bildet sich Pikroerythin neben dem betreffenden Orsellinsäure-Aether; bei Anwendung von Amylalkohol soll das Pikroerythrin besonders leicht rein erhalten werden; das Product der Einwirkung dieses Alkohols auf Erythrinsäure wird mit Wasser gekocht und dann auf ein feuchtes Filter

---

1) Heeren, Schweigg. Journ. Bd. 59, S. 325. Kane, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 39, S. 35. Schunck, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 61, S. 75. Stenhouse, Ebendas. Bd. 68, S. 76. Strecker, Ebendas. Bd. 68, S. 110. Hesse, Ebend. Bd. 117, S 320. Jahresber. 1861, S. 700. De Luynes, Jahresber. 1864, S. 592.

Digitized by Google

gebracht; aus dem Filtrat scheidet sich das Pikroerythrin in reinen weissen Nadeln ab.

Das Pikroerythrin wird beim Erhitzen zersetzt unter Bildung von Orcin. Beim längeren Kochen mit Wasser oder mit wässerigen Alkalien zerfällt es in Orcin, Kohlensäure und Erythrit; von Chlorkalk und von Ammoniak bei Zutritt von Luft wird es ähnlich wie die Orsellinsäure gefärbt:

$$\underbrace{C_{24}H_{16}O_{14}}_{\text{Pikroerythrin}} + 2HO = \underbrace{C_8H_{10}O_8}_{\text{Erythrit}} + \underbrace{C_{14}H_8O_4}_{\text{Orcin}} + C_2O_4$$

Das Beta-Pikroerythrin (s. S. 180) krystallisirt in farblosen Nadeln, ist sehr leicht löslich in Wasser, und zeigt die wesentlichen Reactionen des gewöhnlichen Pikroerythrins; beim Kochen mit Barytwasser giebt es Erythrit und Beta-Orcin:

$$\underbrace{C_{26}H_{16}O_{12}}_{\beta\text{-Pikroerythrin}} + 4HO = \underbrace{C_8H_{10}O_8}_{\text{Erythrit}} + \underbrace{C_{16}H_{10}O_4}_{\beta\text{-Orcin}} + C_2O_4$$

Erythrit.

Erythromannit, Erythroglucin, Pseudo-Orcin [1]). Zersetzungsproduct der Erythrinsäure und des Pikroerythrins, wahrscheinlich identisch mit dem Phycit der Alge *Protococcus vulgaris* (s. S. 76). Zusammensetzung: $C_8H_{10}O_8$, oder $C_8H_6O_4 + 4HO$, wonach das Erythrit als vieratomiger Alkohol zu betrachten ist; es schliesst sich so der Reihe des Mannits an.

Das Erythrit bildet grosse wasserhelle quadratische Krystalle von schwach süssem Geschmack; es löst sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol, leicht in Aether.

Zur Darstellung dieses Körpers wird Erythrin oder Pikroerythrin mit etwas überschüssigem Kalk und Wasser gekocht, das Filtrat mit Kohlensäure gefällt und die Lösung nach Abscheidung des Niederschlags im Wasserbad zum Syrup eingedampft und dieser mit Alkohol versetzt; die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt. De Luynes erhitzt die feuchte Erythrinsäure mit nicht zu viel gelöschtem Kalk bei Abschluss der Luft auf 150° etwa 2 Stunden lang; nach dem Eindampfen des durch Ausziehen mit

---

[1]) Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd 68, S. 78; Bd. 70, S. 225. Strecker, Ebendas. Bd. 68 S. 111. Hesse, Ebendas. Bd. 117, S. 327; Jahresber. 1861, S. 702. De Luynes, Annal. d. Chem. u Pharm. Bd. 125, S. 252; Bd. 128, S. 330; Bd. 132, S. 353; Chem. Centralbl. 1863, S. 691; Jahresber. 1862, S. 479; 1863, S. 503; 1864, S. 497; Annal. de chim. et de phys. [4] Bd. 2, S. 385. Sell, Chem. Centralbl. 1865, S. 1144; Jahresber. 1865, S. 507.

Digitized by Google

Wasser erhaltenen Filtrats krystallisirt Orcin, und die Mutterlauge giebt mit Aether behandelt Erythrit.

Das Erythrit schmilzt bei 120⁰, bis nahe zum Sieden erhitzt ist es nach dem Erkalten eine zähe Masse, die beim Schütteln dann unter starker Wärmeentwickelung plötzlich krystallisirt. Bei höherer Temperatur verflüchtigt es sich unter theilweiser Zersetzung und Verbreitung eines Caramelgeruchs. In concentrirter Lösung mit Platinschwarz in Berührung absorbirt es so rasch Sauerstoff, dass die Masse sich bis zum Glühen erhitzt. Bei langsamer Oxydation des gelösten Erythrits bildet sich eine Säure $C_8H_8O_{10}$ (Erythroglucinsäure?). Chlorphosphor und Chlor zersetzen das Erythrit. Mit starker Salzsäure in geschlossenen Röhren längere Zeit auf 100⁰ erhitzt giebt es Chlorwasserstoff-Erythrit, $C_8H_6O_4 . 2HCl$; farblose Krystalle, die sich in Wasser, Alkohol und Aether lösen, bei 145⁰ schmelzen und bei höherer Temperatur sublimiren. Erythrit wird weder durch Einwirkung von Ammoniak und Luft noch durch Chlorkalk gefärbt; beim Erhitzen mit Kalihydrat auf 240⁰ giebt es essigsaures Salz, Oxalsäure und Wasserstoff; mit starker Jodwasserstoffsäure von 1,99 specif. Gewicht erhitzt, wird es zu Butylen-Jodwasserstoff (isomer mit Butyljodür) reducirt:

$$\underbrace{C_8H_{10}O_8}_{\text{Erythrit}} + 7HJ = \underbrace{C_8H_8 . HJ}_{\text{Butylen-Jodwasserstoff}} + 8HO + 6J$$

Salpetersäure oxydirt das Erythrit, in verdünnter Lösung bildet sich fast nur Oxalsäure; in concentrirterer Lösung mit starker Salpetersäure behandelt bildet sich Erythritsäure (Erythromannitsäure), deren Barytsalz $2BaO . C_8H_6O_8 + 2HO$ ist, ein weisses in Alkohol unlösliches Pulver; das Bleisalz ist $2PbO . C_8H_6O_8$.

Wird gepulvertes Erythrit in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure langsam eingetragen und die Lösung mit einem gleichen Volum Vitriolöl gemischt, so erstarrt die Masse nach einer halben Stunde zu einem Krystallbrei, der nach dem Abtropfen und Abwaschen mit Wasser aus heissem Alkohol umkrystallisirt grosse glänzende Krystallblätter von Nitroerythrit giebt $= C_8H_6(NO_4)_4O_8$, welche bei 60⁰ schmelzen, stark erhitzt mit Flamme verbrennen, und beim Stoss, besonders wenn mit Sand gemischt, heftig verpuffen.

Beim Auflösen des Erythrits in 20 bis 30 Thln. concentrirter Schwefelsäure und Erwärmen auf 60⁰ bis 70⁰ bildet sich Erythritschwefelsäure, welche von 2 Atomen Erythrit: $C_{16}H_{20}O_{16}$ derivirt. Das Barytsalz dieser Säure $= 3BaO . C_{16}H_{17}O_{13} . S_6O_{18}$ ist eine halbkrystallinische hygroskopische Masse; das Kalksalz $3CaO . C_{16}H_{17}O_{13} . S_6O_{18}$ ist amorph; beide Salze verlieren das Krystallwasser erst bei der Zersetzungstemperatur. Das Bleisalz $3PbO . C_{16}H_{23}O_{19} . S_6O_{18}$ ist amorph und zersetzt sich schon bei 100⁰, ehe alles Krystallwasser fortgegangen ist.

Mit Weinsäure erhitzt bildet sich die Erythromannit-Weinsäure,

Digitized by Google

$C_{64}H_{50}O_{82}$, deren Kalksalz die Zusammensetzung $9\,CaO\,.\,C_{64}H_{41}O_{73} + 6\,HO$ hat. Das Erythrit verbindet sich beim Erhitzen auch mit Essigsäure, Benzoësäure und Stearinsäure unter Abscheidung von Wasser, die Verbindungen sind noch nicht rein dargestellt.

Orcin.

Dieser Körper, von Robiquet[1]) zuerst aus *Variolaria dealbata* dargestellt, scheint in den verschiedenen zur Darstellung von Orseille und Lackmus verarbeiteten Flechten auch fertig gebildet enthalten zu sein; er entsteht aber hauptsächlich aus den verschiedenen Bestandtheilen dieser Flechten: Orsellsäure, Erythrinsäure u. s. w., und deren Zersetzungsproducten als das letzte Product beim fortgesetzten Kochen mit wässerigen Basen oder durch trockne Destillation. Nach Hlasiwetz bildet er sich auch beim Schmelzen von Aloë mit Kalihydrat in reichlicher Menge neben Paraoxybenzoësäure. — Zusammensetzung des wasserfreien Orcin: $C_{14}H_8O_4$; krystallisirt enthält es noch 2 At. HO.

Das Orcin krystallisirt aus seiner syrupdicken wässerigen Lösung in farblosen monoklinischen Prismen $C_{14}H_8O_4 + 2\,HO$, die bei 58° schmelzen, wobei das Wasser fortgeht; das wasserfreie Orcin krystallisirt aus Aether in weissen Krystallen, es schmilzt bei 86°; es siedet unzersetzt bei 290°; das specifische Gewicht des Dampfes ist 4,2.

Das Orcin schmeckt süsslich ekelerregend, es löst sich in Wasser, Alkohol und Aether; auf Zusatz von Chlornatrium scheidet es sich aus der wässerigen Lösung fast vollständig aus.

Zur Darstellung von Orcin kocht man Orsellsäure oder Erythrinsäure längere Zeit mit Wasser allein oder unter Zusatz von etwas Kalk und Baryt, entfernt danach die Base durch Kohlensäure und zieht den beim Abdampfen des Filtrats im Wasserbad bleibenden Rückstand mit Alkohol aus; beim Verdampfen der alkoholischen Lösung krystallisirt unreines Orcin, welches durch Behandeln mit Thonerdehydrat oder Thierkohle in wässeriger Lösung oder durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt wird.

Nach De Luynes ist es besser, um die Bildung färbender Substanzen zu vermeiden, die feuchte Erythrinsäure mit gelöschtem Kalk bei Abschluss der Luft auf 150° unter verstärktem Druck zu erhitzen; aus dem Filtrat erhält man durch Abdampfen und Ausziehen mit Aether

---

[1]) Robiquet, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 42, S. 245; Bd. 58, S. 320. Dumas, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 27, S 140. Schunck, Ebendas. Bd. 41, S. 157; Bd. 54, S. 259. Stenhouse, Ebendas. Bd. 68, S. 93 u. 99; Jahresber. 1864, S. 550. Strecker, Ebendas. Bd. 68, S. 108. De Luynes, Annal. de chim. et de phys. (4) Bd. 6, S. 184; Annal. d Chem. u. Pharm. Bd. 130, S. 31; Bd. 136, S. 72; Jahresber. 1862, S. 503 u. 559; 1864, S. 550; 1865, S. 591. Lamparter, Annal. d. Chem. u. Pharm Bd. 134, S. 248; Jahresber. 1865, S. 589.

Digitized by Google

farbloses Orcin. Auch durch Destilliren in einer Atmosphäre von Kohlensäure erhält man reines farbloses Orcin.

Es färbt sich an Luft und Licht bald röthlich; bei Einwirkung von Chlor, von Brom und von Chlorjod entstehen Substitutionsproducte (s. folg. S.); Chlorkalk färbt Orcin tief violett, dann braun und zuletzt gelb; Eisenchloridlösung färbt es violett. Concentrirte Salpetersäure bewirkt eine lebhafte Oxydation unter Bildung rother harzartiger Massen, bei fortgesetzter Einwirkung entsteht Oxalsäure. Gepulvertes Orcin absorbirt die Dämpfe von Salpetersäure, es bildet sich ein rother Farbstoff, der in Alkohol und Aether, wenig in Wasser löslich ist, Wolle und Seide roth färbt, durch Alkalien violett wird und mit Acetat von Thonerde und Blei bei Zusatz von Ammoniak blaue Niederschläge giebt. Chromsäure verwandelt Orcin in einen braunen Körper; concentrirte Schwefelsäure giebt eine Sulfosäure (s. S. 188), Jodwasserstoff wirkt nicht darauf ein. Schmelzendes Alkali oxydirt es nicht. In Berührung mit Alkalien färbt es sich an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff rasch roth oder braun. Bei Gegenwart von kohlensaurem Natron oder Kali verwandelt Orcin sich unter Einfluss von Luft und Ammoniak in den blauen Farbstoff des Lackmus (s. d. A. S. 191).

Orcin verwandelt sich bei gleichzeitiger Einwirkung von Ammoniak und Sauerstoff in das gefärbte Orceïn (s. S. 190); trocknes Ammoniak wird von einer ätherischen Lösung von Orcin absorbirt; es bilden sich farb- und geruchlose Octaëder von Orcin-Ammoniak: $C_{14}H_8O_4.NH_3$, welches sich in Alkohol leicht, in Aether schwer löst und an der Luft sich rasch färbt.

Essigsäurehydrat wirkt nicht auf Orcin ein; beim Behandeln desselben mit Chloracetyl entsteht schon in der Kälte Diacetylorcin, $C_{22}H_{12}O_8 = C_{14}H_6(C_4H_3O_2)_2O_4$, ein in farblosen Nadeln krystallisirender, bei 25° schmelzender Körper, der sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether löst; Ammoniak verwandelt es unter Einwirkung von Luft in Orceïn; wässerige Alkalien zerlegen es in der Wärme in Essigsäure und Orcin.

Chlorbutyryl, Chlorbenzoyl und Chlorsuccinyl wirken in ähnlicher Weise wie das Chloracetyl ein; die Verbindungen verhalten sich dem Acetylorcin ähnlich. Das Dibutyrylorcin, $C_{14}H_6(C_8H_7O_2)_2O_4$, ist farblos und flüssig; das Dibenzoylorcin, $C_{14}H_6(C_{14}H_5O_2)_2O_4$, bildet farblose Krystallnadeln.

Beim Erhitzen von Orcin mit Stearinsäure auf 250° bildet sich eine wachsartige Masse.

Orcin zersetzt beim Schmelzen kohlensaures Natron unter Austreibung von Kohlensäure; aus einer wässerigen Lösung von Kalisilicat scheidet es Kieselsäure ab. Die wässerige Lösung von Orcin fällt Bleiessig; der weisse Niederschlag $4PbO.C_{14}H_6O_2$ färbt sich an der Luft bald roth. Wässeriges Orcin löst Kalk und Barythydrat in reichlicher

Digitized by Google

Menge; beim Erhitzen so wie auf Zusatz von Alkohol scheiden sich Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung ab.

Orcinlösung schützt organische Stoffe vor Fäulniss.

Trichlororcin[1]), $C_{14}H_5Cl_3O_4$, bildet sich am leichtesten bei Behandlung von Orcin mit chlorsaurem Kali und Salzsäure; es krystallisirt in farblosen Nadeln, löst sich in siedendem Wasser und in Alkohol; es schmilzt bei 159° und sublimirt stärker erhitzt zum Theil unzersetzt; kochende wässerige Alkalien verändern es nicht.

Monobromorcin[2]), $C_{14}H_7BrO_4$, wird durch Versetzen der wässerigen Orcinlösung (1 Mol.) mit Bromwasser (1 Mol.) erhalten. Es bildet weisse Krystalle, die sich ziemlich leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether lösen; es schmilzt bei 135°, fängt bei 100° schon an zu sublimiren; bei höherer Temperatur wird es zersetzt.

Tribromorcin[3]): $C_{14}H_5Br_3O_4$. Dieser Körper scheidet sich aus einer wässerigen Orcinlösung nach Zusatz von hinreichend Bromwasser als fast farbloser Niederschlag ab; durch Umkrystallisiren aus Branntwein wird es in farblosen, seidenglänzenden Nadeln erhalten, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind und sich bei höherer Temperatur unter Entwickelung von Bromwasserstoff zersetzen.

Trijodorcin[4]), $C_{14}H_5J_3O_4$, wird durch vorsichtiges Eintröpfeln von Chlorjod in eine verdünnte wässerige Lösung von Orcin erhalten; die hierbei sich bildende gelbbraune klebende Masse wird nach dem Abwaschen mit Wasser mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht, und die hierbei erhaltene Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Das Trijodorcin stellt durchsichtige bräunliche Tafeln dar, die sich nicht in Wasser, reichlicher in Alkohol, leicht in Aether oder Schwefelkohlenstoff lösen; beim Erhitzen, so wie durch Auflösen in Salpetersäure oder Alkalien werden sie zersetzt.

Orcinschwefelsäure[5]). Von Hesse dargestellt durch Auflösen von Orcin in einem grossen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure bei 60° bis 80° Wärme. Das in Wasser wenig lösliche Bleisalz, durch Aether vom beigemengten Orcin befreit, ist $2PbO.C_{14}H_8O_4.S_4O_{12}$; es bildet perlmutterglänzende Krystallblättchen, die sich wenig in Wasser, leichter in Essigsäure lösen.

Das Barytsalz krystallisirt in farblosen Prismen, die sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol lösen, und sich in der Wärme leicht bräunen.

---

[1]) Schunck, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 54, S. 271. Stenhouse, Ebend. Bd. 57, S. 97. De Luynes, Ebend. Bd. 130, S. 34. — [2]) Lamparter, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 134, S. 258. — [3]) Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 88, S. 96. Lamparter, Ebend. Bd. 134, S. 257. Hesse, Ebend. Bd. 117, S. 312. Laurent u. Gerhardt, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 45, S. 304. — [4]) Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 134, S. 211; Jahresber. 1864, S. 550. — [5]) Hesse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 117, S. 324. —

Digitized by Google

Betaorcin.

Eine dem gewöhnlichen Orcin homologe Verbindung. Zusammensetzung: $C_{16}H_{10}O_4$. Das Betaorcin ist zuerst als Zersetzungsproduct der Usninsäure [1]), später durch Zersetzung der Beta-Erythrinsäure oder des Beta-Pikroerythrins (vergl. S. 180) [2]) dargestellt. Es wird durch Sublimation leicht in schönen weissen Nadeln erhalten, die sich reichlich in heissem Wasser, in Weingeist und Aether lösen; Aether entzieht es vollständig der wässerigen Lösung, es schmeckt süsslich und reagirt neutral. Es schmilzt noch nicht bei 109°, verflüchtigt sich aber schon unter 100° langsam; in einer Retorte erhitzt destillirt es vollständig über, wobei das Destillat bald krystallinisch erstarrt.

Zur Darstellung von Betaorcin wird Usninsäure mit Kalk- oder Barytwasser längere Zeit gekocht und der trocknen Destillation unterworfen:

$$\underbrace{C_{36}H_{18}O_{14}}_{\text{Usninsäure}} + 2\,HO = \underbrace{2\,.\,C_{16}H_{10}O_4}_{\text{Betaorcin}} + 2\,C_2O_4$$

Durch Auskochen des Destillats mit Wasser, Verdampfen der Lösung zur Syrupsconsistenz, und Reinigen der so erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus Wasser oder schwachem Alkohol wird reines Betaorcin erhalten. Auch durch Zersetzen von Betapikroerythrin durch Kochen mit Barytwasser wird das Betaorcin in gleicher Weise dargestellt wie das Orcin aus Pikroerythrin; durch Behandeln der vom Baryt befreiten und eingedampften Lösung mit Aether wird Betaorcin gelöst, während Erythrit ungelöst zurückbleibt:

$$\underbrace{C_{26}H_{16}O_{12}}_{\text{Betapikroerythrin}} + 4\,HO = \underbrace{C_{16}H_{10}O_4}_{\text{Betaorcin}} + \underbrace{C_8H_{10}O_8}_{\text{Erythrit}} + C_2O_4$$

Das Betaorcin verhält sich gegen Salpetersäure, Chromsäure, Brom, Chlorkalk und die meisten Reagentien wie gewöhnliches Orcin; bei Einwirkung von Ammoniak und Luft färbt reines β-Orcin sich sehr langsam, unreines sehr rasch blutroth (Lamparter); auch in Berührung mit reinem oder kohlensaurem Kali färbt es sich an der Luft roth. Die wässerige Lösung von Betaorcin wird durch Eisenchlorid schwarzviolett, durch Bleiessig weiss gefällt.

---

1) Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 68, S. 104. — 2) Mentschutkin, Jahresber. 1864, S. 549. Lamparter, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 134, S. 248.

Digitized by Google

Orceïn.

Flechtenroth.[1]) Ein wesentlicher Bestandtheil der Orseille. Zusammensetzung: wahrscheinlich $C_{14}H_7NO_6$; es entsteht dann aus Orcin, Ammoniak und Sauerstoff unter Abscheidung von Wasser:

$$C_{14}H_8O_4 + NH_3 + 6O = C_{14}H_7NO_6 + 4HO.$$

Ein amorphes rothes Pulver, das sich wenig in Wasser, leicht und mit scharlachrother Farbe in Alkohol löst; in Aether ist es kaum löslich.

Zur Darstellung von Orceïn lässt man gepulvertes Orcin einige Tage in feuchter ammoniakhaltender Luft stehen, löst dann in Wasser und übersättigt mit Essigsäure, wobei Orceïn sich abscheidet. Durch Sättigen der Orseille (s. unten) mit Salzsäure, Eintrocknen und Ausziehen mit Alkohol wird das Orceïn unrein erhalten. Das Orceïn wird beim Erhitzen zersetzt, durch reducirende Körper wird es entfärbt; Zink bildet in saurer Lösung Leucorceïn, auf Zusatz von Ammoniak fällt dieses mit Zinkoxyd verbunden nieder: $2ZnO.C_{14}H_9NO_6$, an der Luft färbt das Leucorceïn sich schnell wieder. Auch Schwefelwasserstoff entfärbt das Orceïn. Es absorbirt Chlor und bildet damit Chlororceïn (?). In kohlensaurem Kali oder Natron gelöst, absorbirt Orceïn noch weiter Sauerstoff und bildet den blauen Farbstoff des Lackmus. Mit Alkali gekocht entwickelt es Ammoniak.

Das Orceïn löst sich in wässerigen Alkalien mit Purpurfarbe, in wässerigem Ammoniak mit violetter Farbe; neutrale Salze fällen aus den alkalischen Lösungen eine Verbindung des Alkali mit Orceïn; durch Vermischen der alkalischen Orceïnlösung mit Metallsalzen bilden sich rothe Metalllacke.

Das Bleisalz, $2PbO.C_{14}H_7NO_6$, ist ein schön rother Niederschlag; das Kupfersalz, $2CuO.C_{14}H_7NO_6 + 2HO$, ist purpurbraun; das Silbersalz, $2AgO.C_{14}H_7NO_6$, ist dunkelviolett.

Orseille[2])

nennt man den bald mehr röthlichen, bald mehr violetten Teig, welcher aus verschiedenen Flechten durch Einwirkung von Wasser, Ammoniak und Luft entsteht, dessen färbende Substanz hauptsächlich Orceïn ist. Schon die Römer und Griechen benutzten verschiedene Flechten zum Rothfärben, und seit Jahrhunderten findet die gleiche Verwendung der Flechten in verschiedenen Ländern Europas statt. Seit dem 14. Jahrhundert stellte man zuerst die Orseillefarbe aus den Flechten dar. Zur Darstellung derselben benutzt man theils *Variolaria dealbata*, *V. orcina*,

---

[1]) Robiquet, Annal. de chim. et de pharm. [2] Bd. 42, S. 245. Dumas, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 27, S. 145. Kane, Ebendas. Bd. 39, S. 42. Laurent u. Gerhardt, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 45, S. 306. — [2]) Kane, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 39, S. 25. Fehling, Handwörterbuch Bd. 5, S. 143. Hofmann, Report of the Internat. Exhibit. 1862, Cl. II, S. 117.

Digitized by Google

Lecanora tartarea u. s. w., welche in den Pyrenäen, der Schweiz, Scandinavien u. s. w. gesammelt werden (*Orseille de terre*, *Ors. de Lyon*); jetzt hauptsächlich Roccella-Arten, *R. tinctoria* und *R. fuciformis*, welche von Lima, Angola, Madagascar, dem Cap der guten Hoffnung, Cap-Verd, Madeira, und anderen Orten zu uns kommt (*Ors. de mer*).

Früher stellte man die Orseille so dar, dass man die zerkleinerte Flechte mit Urin übergoss, nach einigen Tagen etwas Kalk zusetzte, auch wohl etwas Arsenik und Alaun; es tritt dann bald Gährung ein; man lässt unter häufigem Umrühren 3 bis 6 Wochen stehen. Statt Urin und Kalk nimmt man jetzt allgemein wässeriges Ammoniak aus Gaswasser, zuweilen unter Zusatz von etwas Kalk. Die farbige weiche und feuchte Masse wird als *Orseille en pâte* in den Handel gebracht, oder auch getrocknet und gemahlen als Persio benutzt.

Diese Orseille enthält ausser dem Farbstoff natürlich die Holzfaser der verwendeten Flechten und alle unreinen Bestandtheile derselben. Man verwendet daher die Orseille, indem man sie mit Wasser auszieht und die klare Flüssigkeit in Vacuumapparat eindampft zur Darstellung des „Orseille-Extracts". Nach dem Vorschlag von Stenhouse wird ein reines Extract jetzt so dargestellt, dass man die Flechten zuerst durch Maceriren mit Kalkmilch extrahirt, das Filtrat mit Säure versetzt und die gefällten Flechtensäuren der Einwirkung von Ammoniak und Luft aussetzt, wobei sich dann eine reinere lebhaftere Farbe bildet.

Guinon, Marnas und Bennet haben zuerst einen Orseille-Kalklack, *pourpre français* von ihnen genannt, dargestellt; die durch Ausziehen mit Ammoniak und Fällen mit Säuren erhaltenen Flechtensäuren werden in wässerigem Ammoniak gelöst, der Luft bei 20° ausgesetzt; sobald die Masse tiefkirschroth ist, wird sie in flachen Gefässen bei 40° bis 70° concentrirt und dann mit Chlorcalcium oder Alaun gefällt; der so erhaltene Lack ist prachtvoll violett oder blau, während die Mutterlauge einen röthlichen Farbstoff gelöst enthält. Durch Behandlung des Kalklacks mit Oxalsäure kann der reine Farbstoff erhalten und aus Alkohol krystallisirt werden.

Es ist wahrscheinlich, dass Orceïn der eigentlich färbende Bestandtheil der Orseille ist; Kane hat ausserdem noch verschiedene andere Substanzen daraus dargestellt, die er Azoerythrin, Erythroleinsäure, Alphaorceïn und Betaorceïn nennt; diese Substanzen sind nur unvollständig bekannt.

Der Orseillefarbstoff widersteht nur wenig den Einwirkungen von Licht, Säuren und Alkalien; die Anwendung dieser Farbe hat daher seit der Entdeckung der Anilinfarbstoffe sehr abgenommen.

Lackmus.

Der Lackmus wird aus verschiedenen Flechten, Roccella-Arten und Lecanora-Arten, dargestellt, hauptsächlich in Holland aus *Lecanora tar-*

Digitized by Google

tarea. Die gemahlenen Flechten werden wie bei der Orseillebereitung mit Ammoniak übergossen der Luft ausgesetzt, worauf später Alaun, Pottasche und Kalk zugesetzt werden; sobald die höchste Färbung eingetreten ist, wird die blaue Flüssigkeit mit Kreide, Gyps oder Sand gemischt in Kuchen geformt und getrocknet.

Zur Bildung des blauen Farbstoffs ist die Gegenwart von kohlensaurem fixen Alkali neben Ammoniak wesentlich, wie Gélis [1]) zuerst nachwies. Nach de Luynes kann man aus Orcin den reinen Lackmusfarbstoff erhalten, wenn man es mit wässerigem Ammoniak, kohlensaurem Natron und Wasser mehrere Tage bei Zutritt der Luft erwärmt; es scheidet sich aus der so erhaltenen blauvioletten Flüssigkeit auf Zusatz von Salzsäure der reine Lackmusfarbstoff [2]) ab, der sich wenig mit hellrother Farbe in kaltem Wasser, mit rother Farbe in Alkohol und mit gelber in Aether löst; die wässerige Lösung wird durch Säuren zwiebelroth, durch Alkalien blauviolett.

Der käufliche Lackmus ist hauptsächlich die blaue Verbindung eines röthlichen Farbstoffs mit Kali, gemengt mit Thonerde, Gyps u. s. w.; dadurch, dass er durch Alkalien blau gefärbt wird, unterscheidet er sich wesentlich von dem Farbstoff der Orseille; dieses Verhalten bedingt seine Verwendung als Mittel zur Erkennung von Basen.

Nach Kane [3]) enthält der Lackmus hauptsächlich Azolitmin, daneben Spaniolitmin, Erythrolitmin und Erythroleïn. Das Azolitmin entspricht annähernd der Zusammensetzung $C_{14}H_7NO_8$; das wären 2 Atome Sauerstoff mehr als das Orceïn, wonach sich seine Bildung aus diesem durch weitere Oxydation erklären würde. Das Azolitmin ist ein braunrothes, wenig in Wasser, Alkohol und Aether lösliches Pulver; die röthliche Lösung wird durch Alkalien blau. Reducirende Substanzen entfärben es unter Bildung von Leukazolitmin.

Roccellsäure.

Roccellin [4]). Eine in der ***Roccella tinctoria*** enthaltene schwache Säure. Zusammensetzung nach Hesse: $C_{34}H_{32}O_8$, wonach diese Säure in die Oxalsäurereihe gehören würde. Die Roccellsäure bildet weisse geruch- und geschmacklose Nadeln, die selbst in kochendem Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich sind.

Zur Darstellung dieser Säure wird die *R. tinctoria* mit starkem wässerigen Ammoniak ausgezogen, die verdünnte Lösung mit Chlorcalcium gefällt und der ausgewaschene Niederschlag mit Salzsäure zersetzt;

---

[1]) Journ. de pharm. Bd. 24, S. 277. — [2]) De Luynes, Compt. rend. Bd. 59, S. 49; Chem. Centralbl. 1865, S. 127; Jahresber. 1864, S. 551. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 39, S. 50.

[4]) Schunck, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 61, S. 66 u. 78. Kane, Ibid. Bd. 39. S. 28 u. 49. Hesse, Ebend. Bd. 117, S. 332.

Digitized by Google

die durch Abdampfen erhaltenen Krystalle werden aus Aether umkrystallisirt. Oder man zieht die Flechte mit Aether aus, dampft ein und behandelt den krystallinischen Rückstand mit Boraxlösung; ein Theil der Säure scheidet sich beim Erkalten des Filtrats ab, ein anderer Theil wird durch Zusatz von Salzsäure gefällt, die noch unreine Säure wird in Aether gelöst und mit Thierkohle behandelt.

Die Roccellsäure schmilzt bei 132°, sie siedet bei etwa 200°, wobei ein Theil sich unzersetzt verflüchtigt, während ein anderer Theil in Anhydrid, $C_{34}H_{30}O_6$, übergeht; dieses letztere ist flüssig, ölartig, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Roccellsäure wird von Chlor und Brom nicht angegriffen; nur durch längeres Kochen mit Salzsäure, oder beim Schmelzen mit Kalihydrat wird sie zersetzt. Die Roccellsäure giebt mit Anilin erhitzt ein Roccellphenylamid, $(C_{12}H_5)_2(C_{34}H_{30}O_4)H_2N_2$, ein neutrales in Alkohol und Aether lösliches, bei höherer Temperatur flüchtiges Product. Das Säureanhydrid giebt mit Ammoniak eine Aminsäure.

Die roccellsauren Alkalien sind in Wasser löslich und schwer krystallisirbar; das Baryt-, Kalk-, Blei- und Silbersalz sind weisse Niederschläge, $2MO.C_{34}H_{30}O_8$; das roccellsaure Aethyl, $2C_4H_5O.C_{34}H_{30}O_6$, ist ein blassgelbes in Wasser unlösliches Oel.

Parellsäure.

Diese Säure findet sich neben Lecanorsäure in der *Lecanora parella*. Zusammensetzung nach Schunck[1]) $C_{21}H_7O_9$; nach Strecker wahrscheinlich: $C_{18}H_6O_8$ oder $C_{36}H_{12}O_{16}$. Die Säure krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen Nadeln, welche Krystallwasser enthalten; sie ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich; die Lösung schmeckt bitter und reagirt sauer.

Durch Ausziehen der Flechte mit Alkohol wird neben Parellsäure die sehr ähnliche Lecanorsäure ausgezogen; die Trennung beider Säuren kann durch Kochen mit Alkohol geschehen, wo die Lecanorsäure in heissem Wasser löslichen Orsellinsäureäther bildet; während Parellsäure unverändert bleibt; oder man behandelt das Gemenge der Säuren mit Barytwasser, wobei sich unlöslicher parellsaurer Baryt abscheidet, aus dem durch Einwirkung von Säuren und Umkrystallisiren aus Alkohol reine Parellsäure erhalten wird.

Die Parellsäure wird durch Kochen mit Salpetersäure zu Oxalsäure; durch Kochen mit Kalilauge wird sie zersetzt; die ammoniakalische Lösung färbt sich langsam an der Luft. Die basische Lösung reducirt beim Erhitzen Gold- und Silbersalz. Das Barytsalz ist krystallinisch und unlöslich im Wasser; das Bleisalz wird durch Fällen einer weingeistigen Lösung von Bleizucker und Parellsäure erhalten.

---

1) Schunck, Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 54, S. 274. Strecker, Ebendaselbst Bd. 68, S. 114.

Digitized by Google

Evernsäure.

Nach Stenhouse[1]) in der *Evernia prunastri* neben Usninsäure enthalten. Zusammensetzung: $C_{34}H_{16}O_{14}$. Die Evernsäure bildet farblose, geruch- und geschmacklose Nadeln, die sich wenig selbst in kochendem Wasser, leicht in heissem Alkohol und Aether lösen.

Die Evernsäure wird erhalten durch Ausziehen der Flechte mit dünner Kalkmilch und Fällen mit Salzsäure; sie wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether gereinigt.

Die Säure schmilzt bei 164°; bei der trocknen Destillation bildet sich Orcin; die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft dunkelroth; Chlorkalk färbt die Säure gelblich. Durch Kochen mit verdünnter Kalilauge oder Barytwasser zerfällt die Evernsäure in Everninsäure und Orsellinsäure, welche letztere sich rasch weiter in Orcin und Kohlensäure umsetzt:

$$\underbrace{C_{34}H_{16}O_{14}}_{\text{Evernsäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_{16}H_{8}O_{8}}_{\text{Orsellinsäure}} + \underbrace{C_{18}H_{10}O_{8}}_{\text{Everninsäure.}}$$

Das evernsaure Kali, $KO . C_{34}H_{15}O_{13}$, scheidet sich krystallinisch ab, wenn die Lösung der Säure in kaustischem Kali mit Kohlensäure gesättigt wird. Das Barytsalz, $BaO . C_{34}H_{15}O_{13}$, ist wenig in Wasser, leicht in siedendem schwachen Weingeist löslich.

Die Everninsäure[2]), $C_{18}H_{10}O_{8}$, der Zusammensetzung nach der Orsellinsäure homolog, bildet farblose Krystallnadeln oder Blättchen, die in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Zur Darstellung dieser Säure wird Evernsäure mit Barytwasser gekocht, das Filtrat mit Salzsäure gefällt; durch Lösen und Behandeln mit Thierkohle wird die Säure gereinigt. Die Everninsäure schmilzt bei 157°, bei höherer Temperatur wird sie zersetzt, wobei sich ein farbloses krystallinisches Sublimat bildet. Sie wird durch Chlorkalk gelblich gefärbt; bei Einwirkung von Luft und Ammoniak färbt sie sich nicht, beim Kochen mit Kali bildet sich nicht Orcin. Durch Erhitzen mit Salpetersäure entsteht Evernitinsäure (s. unten).

Das everninsaure Kali löst sich leicht in kaltem Wasser und in heissem Weingeist; das Barytsalz, $BaO . C_{18}H_{9}O_{7}$, krystallisirt aus warmem schwachen Weingeist in Prismen. Das everninsaure Aethyloxyd, $C_{4}H_{5}O . C_{18}H_{9}O_{7}$, bildet sich beim Kochen der Evernsäure mit starkem Alkohol neben Orsellinsäureäther. Der Everninsäureäther bildet farblose

---

[1]) Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 68, S. 86. Hesse, Ebendaselbst Bd. 117, S. 297. — [2]) Man kann annehmen, dass bei der Umsetzung des Betapikroerythrins in Betaorcin (s. S. 184) jenes zuerst in Everninsäure und Erythrit sich spalte: $\underbrace{C_{26}H_{16}O_{12}}_{\text{Betapikroerythrin}} + 4\,HO = \underbrace{C_{18}H_{10}O_{8}}_{\text{Everninsäure}} + \underbrace{C_{8}H_{10}O_{8}}_{\text{Erythrit}}$. Es ist aber noch nicht nachgewiesen, dass aus Everninsäure Betaorcin entsteht.

Digitized by Google

Nadeln, die sich leicht in Weingeist und Aether lösen und bei 56⁰ schmelzen.

Evernitinsäure. Das Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Evernsäure hat nach Hesse die Zusammensetzung $C_{18}H_9(NO_4)_3O_4$. Diese Nitrosäure bildet sich, wenn Everninsäure mit dem zehnfachen Gewicht starker Salpetersäure in gelinder Wärme behandelt wird. Die Evernitinsäure bildet blassgelbe oder weisse Krystalle, die sich in 800 bis 1000 Thln. kaltem, leichter in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. Die Evernitinsäure schmeckt adstringirend und färbt die Haut gelb. Das Kalisalz, $2KO.C_{18}H_7(NO_4)_3O_2$, wird aus der Lösung der Säure in Kalilauge beim Einleiten von Kohlensäure abgeschieden; es bildet rothgelbe in Wasser und Weingeist lösliche Krystallnadeln, die beim Erhitzen heftig verpuffen.

Gyrophorsäure[1]),

eine in Gyrophora pustulata enthaltene Säure, $C_{32}H_{14}O_{14}$, welche farblose kleine Krystalle bildet, die sich kaum in kochendem Wasser, und auch schwierig in Alkohol und Aether lösen. Sie wird aus der Flechte durch Ausziehen mit Kalkwasser und Fällen mit Säure dargestellt.

Die Gyrophorsäure giebt beim Kochen mit Alkalien Orcin, beim Kochen mit Alkohol zusammengesetzten Aether (orsellinsaures Aethyloxyd?). Gegen Chlorkalk verhält die Säure sich wie Orsellsäure; mit Ammoniak und Luft in Berührung bildet sich ein rother Farbstoff.

Usninsäure.

Einer der häufigsten Bestandtheile der Flechten, der sich in allen Arten von *Usnea*, so wie in verschiedenen Arten von *Cladonia*, *Evernia*, *Parmelia* u. s. w. vorkommt. Das aus der *Parmelia parietina* von Thomson erhaltene Parietin scheint nur unreine Usninsäure zu sein. Zusammensetzung: $C_{36}H_{18}O_{14}$.

Die Usninsäure krystallisirt in hellschwefelgelben Nadeln oder Blättchen, sie ist unlöslich in Wasser, auch in gewönlichem Alkohol schwer löslich; in kochendem Aether oder Terpentinöl löst sie sich leicht auf.

Die Usninsäure wird aus *Usnea florida* oder *Cladonia rangiferina*, nach Hesse am besten aus *Ramalina calicaris*, var. *fraxinea* und *chnaumatica*, durch Ausziehen mit Kalkmilch und Fällen mit Salzsäure dargestellt; der Niederschlag wird nach dem Abwaschen mit Wasser und kochendem Alkohol oder Aether umkrystallisirt.

Die Usninsäure schmilzt bei 300⁰; bei der trocknen Destillation bildet sich ein krystallinisches Sublimat von Betaorcin; sie wird durch Chlorkalk und Eisenchlorid nicht gefärbt; in alkalischen Flüssigkeiten

[1]) Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 70, S. 218.

Digitized by Google

färbt sie sich an der Luft roth, wobei sich neben Harzen Betaorcin bildet. Die usninsauren Alkalien sind in Wasser löslich, das Barytsalz ist $BaO . C_{36}H_{17}O_{13}$; das Kupfersalz wird als grüner, Blei- und Silbersalz werden als weisse Niederschläge erhalten; sie haben alle die Formel $MO . C_{36}H_{17}O_{13}$[1]).

Carbusninsäure

nennt Hesse[2]) eine aus der auf der Chinarinde sich findenden *Usnea barbata* dargestellte Säure: $C_{38}H_{16}O_{16}$; sie krystallisirt in schwefelgelben Prismen, die in Wasser unlöslich sind, und auch in Weingeist und Aether (bei 20° in 330 Thln. Aether) schwer löslich sind; sie schmilzt bei 195°; wird weder durch Eisenchlorid noch durch Chlorkalk gefärbt; sie löst sich in wässerigen Alkalien und wird durch Kohlensäure aus diesen Lösungen gefällt; beim Kochen mit Alkohol bildet sich neben Kohlensäure eine andere Säure, wahrscheinlich Everninsäure.

Vulpinsäure.

Vulpulinsäure[3]), Chrysopikrin von Stein; findet sich in bedeutender Menge in *Cetraria vulpina* (12 Proc.), auch in *Parmelia parietina*, wenigstens in solchen Exemplaren, welche im unentwickelten Zustande an Sandsteinfelsen wachsen. Diese Substanz, früher für identisch mit Chrysophansäure gehalten, ward zuerst von Strecker und Möller genauer untersucht; Bolley erkannte das aus der *Parmelia* von Stein dargestellte Chrysopikrin für identisch mit Vulpinsäure. Zusammensetzung: $C_{38}H_{14}O_{10}$.

Diese Säure krystallisirt in citrongelben, dicken, geschmacklosen Prismen, sie ist in Wasser so gut wie unlöslich, löst sich schwierig auch in Alkohol (bei 17° in 588 Thln., bei Siedehitze in 88 Thln. von 90procentigem Alkohol), leichter in Aether, am reichlichsten in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff. Die alkoholische Lösung schmeckt bitter. Die Vulpinsäure schmilzt nach Bolley bei 110°, nach Stein bei 140°, sie sublimirt bei etwa 120° in langen Nadeln.

Die Säure lässt sich aus den Flechten direct durch Ausziehen mit

---

[1]) Knop, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 49, S. 103. Rochleder und Heldt, Ebendas. Bd. 48, S. 9. Stenhouse, Ebendas. Bd. 68, S. 97 u. 114; Thomson, Ebendas. Bd. 53, S. 252. Knop und Schnedermann, Journ. für prakt. Chem. Bd. 37, S. 363. Hesse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 117, S. 343.

[2]) Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 137, S. 241.

[3]) Bebert, Annalen der Pharm. Bd. 2, S. 342. Berzelius' Jahresbericht Bd. 12, S. 256. Möller und Strecker, Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 113, S. 56. Stein, Chem. Centralbl. 1864, S. 556; 1865, S. 432; Journal für prakt. Chem. Bd. 93, S. 366. Bolley u. Kinkelin, Ebendas. Bd. 93, S. 354; Züricher Mittheil. 1865, S. 1; Chem. Centralbl. 1865, S. 432.

Digitized by Google

Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, oder durch Extrahiren mit lauwarmer Kalkmilch und Fällen mit Säuren darstellen.

Die Vulpinsäure wird beim Kochen mit verdünnter Kalilauge zersetzt, es bilden sich Oxatolylsäure, Methylalkohol und Kohlensäure:

$$\underbrace{C_{38}H_{14}O_{10}}_{\text{Vulpinsäure}} + 6\,HO = \underbrace{C_{32}H_{16}O_6}_{\text{Oxatolylsäure}} + \underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Methylalkohol}} + 2\,C_2O_4$$

Eine wesentlich verschiedene Zersetzung zeigt sich beim Kochen mit starkem Barytwasser, es bildet sich Alphatoluylsäure (s. Bd. II. S. 216), Oxalsäure und Methylalkohol:

$$\underbrace{C_{38}H_{14}O_{10}}_{\text{Vulpinsäure}} + 8\,HO = \underbrace{2 . C_{16}H_8O_4}_{\text{Alphatoluylsäure}} + \underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Holzgeist}} + \underbrace{C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsäure}}$$

Die Vulpinsäure bildet mit den Alkalien und Erdalkalien in Wasser und in Weingeist lösliche Salze, die sich durch Behandeln der Hydrate oder Carbonate leicht darstellen lassen; durch doppelte Zersetzung werden daraus die unlöslichen Salze der schweren Metalloxyde erhalten.

Das Ammoniumsalz, $NH_4O . C_{38}H_{13}O_9 + 2\,HO$, bildet gelbe Nadeln. Die gleiche Zusammensetzung und ähnliche Eigenschaften zeigt das Kalisalz, $KO . C_{38}H_{13}O_9 + 2\,HO$. — Das Barytsalz, $BaO . C_{38}H_{13}O_9 + 7\,HO$, bildet, aus Wasser krystallisirt, hellgelbe Nadeln; beim Umkrystallisiren aus Weingeist bilden sich rothgelbe Nadeln von einem anderen Wassergehalte. — Das Silbersalz, $AgO . C_{38}H_{13}O_9$, wird durch Fällung aus dem Kalisalz als hellgelber Niederschlag erhalten.

Oxatolylsäure, $C_{32}H_{16}O_6$, in der angegebenen Weise durch Zersetzung der Vulpinsäure mit Kalilauge dargestellt, krystallisirt in farblosen harten rhombischen Säulen, die sich wenig in kochendem Wasser, reichlich in kochendem Weingeist und Aether lösen; sie schmelzen bei 154° und zersetzen sich bei höherer Temperatur; durch längeres Kochen mit Kali zerfällt die Säure in Oxalsäure und Toluol ($C_{32}H_{16}O_6 + 2\,HO = C_4H_2O_8 + 2\,C_{14}H_8$).

Chrysophansäure.

Diese Säure [1]) findet sich in den verschiedenen Arten der Rhabarberwurzeln, in der Wurzel verschiedener Rumexarten, *R. obtusifolius* (früher als *Rad. lapathi* officinell), *R. patientia*, *palustris* u. a. m.; in der Wandflechte (*Parmelia parietina*), in den Sennesblättern u. s. w.; die Chrysophansäure ist aus diesen verschiedenen Pflanzenstoffen früher unrein dargestellt, und

[1]) Rochleder und Heldt, Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 48, S. 12; Schlösinger u. Döpping, Ebendas. Bd. 50, S. 215. Thann, Ebendas. Bd. 107, S. 324. Rochleder, Journal für prakt. Chem. Bd. 66, S. 246. Rochleder und Pilz, Ebendas. Bd. 84, S. 436; Jahresbericht 1861, S. 391. W. de la Rue und Müller, Ebendas. Bd. 73, S. 443; Chem. Centralbl. 1863, S. 122; Jahresbericht 1857, S. 516; 1862, S. 323. Grothe, Poggend. Annalen Bd. 113, S. 190.

Digitized by Google

nach dem Ursprung mit verschiedenen Namen belegt: Rhein, Rhabarbergelb, Phäoretin, Erythrorethin, Rhaponticin, Rumicin, Lapathin, Parietin u. s. w. Die Säure ist vielfach untersucht, die Formel dennoch nicht sicher festgestellt; W. de la Rue und Müller geben die Formel $C_{28}H_{10}O_8$, oder vielleicht $C_{20}H_8O_6$; Pilz und Rochleder nehmen die Formel $C_{40}H_{16}O_{12}$ an.

Die Chrysophansäure krystallisirt in goldgelben Nadeln, oder erscheint als orangerothe goldglänzende Masse, ähnlich wie krystallisirtes Jodblei, sie ist geruchlos und fast geschmacklos, sie löst sich kaum in kaltem und wenig in heissem Wasser; sie löst sich beim Sieden in 224 Thln. 86procentigen oder 1130 Thln. 30procentigen Weingeist; in Aether und Benzol ist sie leichter löslich; selbst eine sehr verdünnte Lösung zeigt sich noch merkbar gelb gefärbt.

Zur Darstellung der Chrysophansäure aus Parmelia zieht man die Flechte mit Alkohol unter Zusatz von etwas Alkali aus und fällt mit Säure. Die Rhabarberwurzel wird im Verdrängungsapparat mit Alkohol, mit Aether oder mit Benzol ausgezogen; aus dem beim Abdampfen bleibenden Rückstand wird dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol, besser aus Aether, aus Chloroform oder Benzol die reine Säure dargestellt.

Die Chrysophansäure schmilzt bei 162°; erst bei höherer Temperatur zersetzt sich ein Theil der Säure, ein Theil derselben sublimirt hierbei in goldgelben Nadeln. Sie löst sich ohne Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure, concentrirte Salpetersäure zersetzt sie erst beim Kochen und bildet Chrysamminsäure (s. S. 236); auch Kalilauge wirkt kaum zersetzend; beim Schmelzen mit Kalihydrat wird sie langsam zerstört. Phosphorperchlorid bildet eine Chlorverbindung, welche beim Erhitzen mit Wasser wieder Chrysophansäure giebt; mit Chlorbenzoyl erhitzt giebt sie Benzoylchrysophansäure, eine aus Benzol in sechsseitigen Prismen krystallisirende Masse, die bei 200° schmilzt und durch concentrirte Schwefelsäure oder alkoholische Kalilösung in Chrysophansäure und Benzoësäure zerfällt. Durch Erhitzen mit Chloracetyl wird Acetylchrysophansäure erhalten, ein in lichtgelben Krystallen aus der ätherischen Lösung sich absondernder Körper, der sich in schwachem Weingeist löst, dabei aber bald in Chrysophansäure und Essigsäure zerfällt.

Die Chrysophansäure ist eine schwache Säure, daher sie keine constanten Verbindungen giebt; sie löst sich in Alkalien mit schön dunkelrother Farbe (Reagens auf Alkalien); die chrysophansauren Alkalien sind violett oder blau; beim Abdampfen der Lösung von Chrysophansäure in überschüssigem Alkali scheiden sich blaue Flocken des Salzes ab; die alkalische Lösung wird durch Baryt- und Bleisalz gefällt, die Niederschläge zersetzen sich an der Luft rasch durch Anziehung von Kohlensäure.

Digitized by Google

Chrysinsäure

nennt Piccard[1]) eine in den Blattknospen verschiedener Populus-Arten enthaltene Säure, deren Atomgewicht nicht bestimmt ist; er giebt die Formel $C_{22}H_8O_6$; seine Daten entsprechen aber auch der Formel $C_{36}H_{12}O_{10}$ [2]).

Die reine Chrysinsäure ist ein fast farbloses krystallinisches Pulver, das sich kaum in Wasser, auch in Alkohol und Aether wenig in der Kälte, leichter in der Siedhitze löst; sie sublimirt über 200° ohne zu schmelzen, aber unter theilweiser Zersetzung.

Zur Darstellung der Chrysinsäure werden die Knospen von *Populus nigra* oder *P. pyramidalis* mit verdünntem Weingeist ausgezogen, die Flüssigkeit mit Bleiessig gefällt und das Filtrat nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff abgedampft. Der Rückstand wird mit Wasser abgewaschen, in weingeistiger Lösung nochmals mit Bleiessig gefällt und das Filtrat nach Abscheidung des überschüssigen Bleies langsam verdampft.

Die Chrysinsäure färbt sich durch concentrirte Schwefelsäure, so wie durch wässerige Alkalien goldgelb (daher der Name); durch Chlorkalk rothgelb, durch Eisenchlorid schmutziggrün.

Das chrysinsaure Kali ist krystallisirbar; der chrysinsaure Baryt wird durch Fällen der weingeistigen Lösung der Säure mit Barytwasser erhalten [3]).

Ceratophyllin

nennt Hesse[4]) eine aus *Parmelia ceratophylla* dargestellte Substanz, die dem Orsellinsäureäther nahe steht, ihre Zusammensetzung ist nicht ermittelt.

Das Ceratophyllin bildet weisse Prismen; es ist leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol, Aether, Kalilauge, Kalkwasser oder wässerigem Ammoniak; es schmilzt bei 147° und sublimirt leicht.

Zur Darstellung des Körpers wird die Flechte mit kaltem Wasser abgewaschen, dann mit Kalkwasser macerirt und das Filtrat mit Salzsäure gefällt; der getrocknete Niederschlag wird mit 75 procentigem Alkohol ausgezogen und der hierbei bleibende Rückstand mit concentrirter Sodalösung ausgekocht; beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Ceratophyllin ab, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird.

Das Ceratophyllin wird durch Eisenchlorid violett, durch Chlorkalk blutroth gefärbt, letztere Färbung verschwindet durch einen Ueberschuss von Chlorkalk.

---

[1]) Journal für prakt. Chem. Bd. 93, S. 369.

[2]) Die Formel $C_{36}H_{12}O_{10}$ steht in naher Beziehung zu der der Vulpinsäure: $C_{38}H_{14}O_{10}$. — [3]) Piccard giebt dem Barytsalz die Formel $BaO . C_{22}H_7O_5$; zu dem gefundenen Barytgehalt passt die Formel $3 BaO . 2 C_{36}H_{12}O_{10}$ eben so gut.

[4]) Hesse, Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 119, S. 365.

Digitized by Google

Physodin

nennt Gerding[1]) einen aus *Parmelia physodes* erhaltenen krystallinischen Stoff, nach ihm $C_{20}H_{11}O_{15}$, der durch Erhitzen unter Abgabe von Wasser zu rothem Physodeïn wird; eine nähere Untersuchung fehlt.

Krappfarbstoffe.

In der frischen Krappwurzel von *Rubia tinctorum* findet sich ein zu den Glucosiden gehörendes Chromogen, welches unter verschiedenen Umständen in Farbstoffe und Zucker oder dessen Zersetzungsproducte zerfällt, so durch Einwirkung von Säuren und Alkalien, von Fermenten u. s. w. Diese Zersetzung findet schon beim Aufbewahren der Wurzel statt, und da man zum Färben nie frische Krappwurzel verwendet, so enthält der Krapp der Färbereien immer schon einen Theil fertiger Farbstoffe; ein grösserer Theil bildet sich in dem Auszug durch Umsetzen des gelösten Chromogens. Man hat nun verschiedenartige Methoden das Chromogen mehr oder weniger vollständig in Farbstoff überzuführen in Anwendung gebracht.

Wird der gemahlene Krapp mit Wasser langsam erwärmt und zuletzt zum Sieden erhitzt, so wird ein Theil des Chromogens dadurch in Farbstoff umgewandelt, der sich in der siedenden Flüssigkeit löst. Da hierbei aber immer viel Chromogen unverändert bleibt, so hat man verschiedene Verfahrungsarten, den Farbstoffgehalt des Krapps zu erhöhen. Zu dem Ende wird der gemahlene Krapp häufig mit concentrirter Schwefelsäure gemengt oder mit verdünnter Schwefelsäure bei höherer Temperatur behandelt; man erhält so die Garancine des Handels. Selbst in den beim Färben erhaltenen Krapprückständen ist noch Chromogen, welches durch eine gleiche Behandlung mit Säuren das sogenannte Garanceux giebt. Die Krappblumen (*fleurs de garance*) werden durch Gährenlassen des gemahlenen Krapps erhalten.

E. Kopp[2]) hat die Farbstoffe des Krapps in einem für die technische Verwendung hinreichend reinem Zustande abgeschieden; er bezeichnet die Producte als Purpurin und grünes Alizarin. Man erhält diese Producte, indem man gemahlenen Krapp mit Wasser einweicht, welches bei gewöhnlicher Temperatur mit schwefliger Säure gesättigt ist, und dem man etwa $^1/_{1000}$ Salzsäure zugesetzt hat, oder etwas mehr, wenn Krapp und Wasser besonders kalkhaltig sind. Die Masse wird nach öfterem Umrühren nach 24 Stunden etwa abgepresst, mit 3 bis $4^1/_2$ Proc. starker Salzsäure oder 2 bis 3 Proc. Schwefelsäure versetzt und damit auf 50° bis 60° erhitzt,

---

1) Chem. Centralbl. 1856, S. 684.

2) Repert. de chim. appl. Bd. 3, S. 85, 165, 223, und 276; Bulletin de la société chim. [2] Bd. 2, S. 223, 231; Jahresber. 1861, S. 938; 1864, S. 814.

Digitized by Google

es scheidet sich hier unreines Purpurin ab; die abgegossene Flüssigkeit wird dann zum Sieden erhitzt, worauf sich beim ruhigen Stehen harzhaltiges Alizarin als schwärzlichgrüne Masse absetzt, das „grüne Alizarin", welches nach Zusatz von 0,1 bis 0,2 Kreide unmittelbar zum Färben benutzt werden kann; durch Auflösen des grünen Alizarins in Alkohol oder Holzgeist wird ein ziemlich reines Alizarin erhalten.

Nach Kopp haben das in 100 Thln. Krapp enthaltene Alizarin (etwa 3 Proc.) und Purpurin (1,8 Proc.), etwa das $1^1/_2$ fache Färbevermögen des in Substanz verwendeten Krapps. Nach Köchlin färbt Alizarin 170mal so stark als Garance; bei Thonerdebeize ist der Ton aber nicht so schön wie beim Färben in Garance, während Eisenbeize mit Alizarin einen reineren Ton als mit Garance giebt.

Das im Krapp enthaltene Chromogen ist nicht ganz rein von Schunck [1]) als ein gummiartiger nicht krystallisirbarer Körper erhalten; er nennt ihn Rubian, daneben finden sich nach ihm eine Reihe anderer Körper, zum Theil Zersetzungsproducte des Rubians: Rubiansäure, Rubihydran, Rubiacin, Rubiadin, Rubiafin, Rubiagin, Rubianin, Rubiadipin, Rubiretin, Verantin u. a. m. — Rochleder stellte das Chromogen des Krapps in krystallisirtem Zustande dar, die Ruberythrinsäure, die freilich in sehr geringer Menge aus dem Krapp erhalten wurde, wohl weil schon ein grosser Theil zersetzt war. Das Rubian von Schunck scheint nicht ganz reine Ruberythrinsäure zu sein, denn das Verhalten ist in den wesentlichsten Erscheinungen dasselbe; die anderen Körper von Schunck sind wohl nur Zersetzungsproducte des Rubians, die als solche zum Theil schon im Krapp des Handels enthalten sind. Es genügt hier die Ruberythrinsäure und die reinen Farbstoffe des Krapps zu besprechen.

Ruberythrinsäure.

Ein Glucosid [2]) von Rochleder aus der Krappwurzel dargestellt, wahrscheinlich identisch mit dem Rubian von Schunck, dem Xanthin von Kuhlmann und Higgin; dem Morindin von Anderson sehr ähnlich, vielleicht identisch damit (s. S. 208). Zusammensetzung der Ruberythrinsäure wahrscheinlich $C_{32}H_{18}O_{18}$. Rochleder hatte zuerst die Formel $C_{18}H_{10}O_{10}$ oder $C_{56}H_{31}O_{32}$ gegeben; Schunck nimmt für Rubian die Formel $C_{56}H_{34}O_{30}$ an [1]).

Die Ruberythrinsäure krystallisirt in hellgelben, seideglänzenden

---

[1]) Schunck, Annal. de Chem. u. Pharm. Bd. 66, S. 174; Bd. 81, S. 336; Bd. 87, S. 334; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 45, S. 300; Bd. 48, S. 299; Bd. 55, S. 490; Bd. 59, S. 453; Bd. 61, S. 66; Philosoph. Magaz. [3] Bd. 33, S. 133; Bd. 35, S. 209; [4] Bd. 3, S. 213 u. 354; Bd. 5, S. 410 u. 495; Bd. 6, S. 187. Rochleder: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 82, S. 215.

[2]) Kuhlmann, Berzelius' Jahresber. Bd. 8, S. 275. Higgin, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 46, S. 1. Rochleder, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 80, S. 321; Bd. 82, S. 205 u. 215.

Digitized by Google

Prismen, die sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, wie in Alkohol und Aether mit goldgelber Farbe lösen.

Zur Darstellung von Ruberythrinsäure wird frische Krappwurzel mit Wasser ausgekocht, und aus dem Filtrat durch neutrales Bleiacetat Alizarin, Purpurin u. s. w. als violetter Niederschlag gefällt; die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt auf Zusatz von nicht zu viel Bleiessig einen rothgelben Niederschlag, der in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird; die Ruberythrinsäure fällt hierbei grösstentheils mit dem Schwefelblei nieder, und wird diesem Niederschlage durch Kochen mit Alkohol entzogen; die auf $^1/_3$ abgedampfte Lösung wird mit ein wenig Barytwasser versetzt, so lange ein weisser Niederschlag entsteht; das Filtrat kann sogleich mit Bleiessig gefällt, und das zinnoberrothe Bleisalz nach dem Auswaschen in Alkohol vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt werden, worauf das Gemenge zum Sieden erhitzt und filtrirt wird; beim Erkalten und Verdunstenlassen krystallisirt die Ruberythrinsäure.

Die Säure wird durch Erhitzen zersetzt unter Entwickelung orangefarbener Dämpfe (Alizarin) und theilweiser Verkohlung; sie löst sich in verdünnter Salzsäure, beim Erhitzen damit bilden sich Alizarin und der weniger Gährung fähiger Zucker:

$$\underbrace{C_{32}H_{18}O_{18}}_{\text{Ruberythrinsäure}} = \underbrace{C_{20}H_6O_6}_{\text{Alizarin}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Glucose}}$$

Die gleiche Zersetzung bringt verdünnte Schwefelsäure hervor. Concentrirte Schwefelsäure löst Ruberythrinsäure mit Purpurfarbe; Wasser fällt dann gelbe Flocken von Alizarin.

Aehnlich wie durch verdünnte Säure wird Ruberythrinsäure durch wässerige Alkalien zersetzt, sowie in der wässerigen Lösung durch Einwirkung eines in dem Krapp selbst enthaltenen Ferments, des Erythozyms von Schunck.

Die Ruberythrinsäure löst sich in Alkalien mit dunkelrother Farbe; die wässerige Lösung der Säure giebt mit Barytwasser einen dunkelkirschrothen Niederschlag; mit basisch-essigsaurem Blei beim Sieden einen zinnoberrothen Niederschlag $4\,PbO \cdot C_{32}H_{18}O_{18}$; mit Alaunlösung und Ammoniak einen nach dem Trocknen zinnoberrothen Lack. Doch lassen sich mit Alaun oder Eisensalz gebeizte Zeuge in wässeriger Ruberythrinsäure nicht färben.

Alizarin [1]).

Lizarinsäure. Krapproth. Dieser Farbstoff des Krapps ist nach Stenhouse's Angaben identisch mit Morindon, nach Stein ihm nur ähnlich, und vielleicht zuweilen damit gemengt (s. S. 208). Zusammensetzung:

---

[1]) Kuhlmann, Berzelius' Jahresber. Bd. 8, S. 275. Runge, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 5, S. 374. Robiquet, Ebendas. Bd 6, S. 130. Schiel, Annal.

$C_{20}H_6O_6 + 4HO$. Bolley glaubt, dass seine Formel $C_{40}H_{14}O_{12}$ sei[1]). Der Zusammensetzung nach hat die Chlornaphthalinsäure, $C_{20}H_5ClO_6$, die Formel des einfach-gechlorten Alizarins; die Umwandlung der Naphtylverbindungen in Alizarin ist jedoch noch nicht gelungen; Griess und Martius[2]) haben freilich einen dem Alizarin isomeren und ähnlichen Körper, $C_{20}H_6O_6$, aus Dinitronaphtylalkohol dargestellt; dieser Körper, der wie Alizarin beim vorsichtigen Erhitzen sublimirbar ist, und mit Salpetersäure oxydirt Phtalsäure und Oxalsäure giebt, unterscheidet sich aber vom Alizarin dadurch, dass die gelbrothe ammoniakalische Lösung durch Chlorbarium nicht gefällt wird, dass er meist krystallisirbare Salze bildet und Wolle und Seide gelb färbt.[3])

Das Alizarin wurde zuerst von Robiquet und Colin dargestellt, später besonders von Schunck, Debus, Wolff, Strecker und Rochleder untersucht.

Das Alizarin krystallisirt aus Weingeist in dunkelgelben oder bräunlich gelben Prismen, zuweilen in dem Musivgold ähnlichen Schüppchen, welche 4 Acq. Krystallwasser enthalten, das bei 100° fortgeht, wobei die Farbe dunkler roth wird; das wasserfreie Alizarin krystallisirt zuweilen direct aus heissen wässerigen Lösungen in rothen Nadeln. Es wird von kaltem Wasser schwierig benetzt, löst sich selbst in kochendem Wasser nur wenig (100 Thle. siedendes Wasser lösen 0,034 Thle., auch bei 200° nur 0,8 Thle. Alizarin), leichter in kochendem Weingeist oder Aether mit gelber Farbe; sowie in Benzol, Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff.

Zur Darstellung von Alizarin wird Krapp wiederholt und längere Zeit mit Wasser gekocht, die abgeseihte Flüssigkeit wird mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt und der so erhaltene dunkelbraune Niederschlag nach dem Abwaschen mit Wasser mit Alkohol ausgekocht, worauf das Filtrat mit frisch gefälltem Thonerdehydrat versetzt wird; wird der Niederschlag nach dem Abwaschen wiederholt mit kohlensaurem Kali ausgekocht, so bleibt reine Alizarin-Thonerde zurück, beim Behandeln derselben mit kochender Salzsäure löst sich die Thonerde, während Alizarin zurückbleibt. (Schunck.)

Nach Wolff und Strecker wird der in der Abkochung von Krapp-

---

d. Pharm. Bd. 60, S. 79. Debus, Ebendas. Bd. 66, S. 351. Wolff u. Strecker, Ebendas. Bd. 75, S. 20. Rochleder, Ebendas. Bd. 80, S. 321; Bd. 82, S. 205. Stenhouse, Ebendas. Bd. 130, S. 325; Jahresber. 1864, S. 552. Schützenberger u. Paraf, Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1862, S. 40; Jahresber. 1862, S. 496.

[1]) Bolley nimmt die Formel des Purpurins zugleich zu $C_{40}H_{12}O_{12}$ an, wonach Alizarin zu Purpurin der Zusammensetzung nach in derselben Beziehung stände, wie Indigweiss zu Indigblau. Die directe Umwandlung von Alizarin in Purpurin durch Oxydation ist jedoch bis jetzt nicht gelungen. Vergl. Dingler's polyt. Journ. Bd. 171, S. 446; Jahresber. 1864, S. 543. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 134, S. 375.

[3]) Nach einer neueren noch nicht publicirten Untersuchung von Strecker ist die Formel des Alizarin: $C_{28}H_8O_8$. Nach Graebe liefert Alizarin mit Zinkstaub erhitzt Anthracen $= C_{28}H_{10}$, welches vorstehende Formel des Alizarin bestätigt.

Digitized by Google

wurzeln durch Schwefelsäure erhaltene Niederschlag mit einer concentrirten Lösung von Thonerde in Salzsäure gekocht; die abfiltrirte Flüssigkeit wird dann mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag in Weingeist gelöst und mit Thonerdehydrat gefällt, worauf man den Niederschlag wie angegeben behandelt.

Nach Rochleder wird die Krappabkochung durch neutrales Bleiacetat gefällt, der erhaltene Niederschlag nach dem Abwaschen in Wasser vertheilt mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt, und der Niederschlag mit Alkohol ausgekocht; beim Versetzen des Filtrats mit Wasser scheidet sich hauptsächlich Alizarin als gallertartige Masse ab, welche durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Statt mit Bleisalz kann die Abkochung des Krapps mit Barytwasser gefällt und der Niederschlag durch Salzsäure zersetzt werden, wo unreines Alizarin zurückbleibt, welches durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Um aus dem „grünen Alizarin" von Kopp (s. S. 200) reines Alizarin darzustellen, wird es mit 15 bis 20 Thln. von einem Kohlenwasserstoff, welcher bei etwa 150° siedet, ungefähr 15 Minuten gekocht; die Auflösung wird noch heiss mit $^{1}/_{7}$ Vol. schwacher Natronlauge geschüttelt, worauf die violettblaue Lösung durch Schwefelsäure zersetzt wird. Aus dem mit wässeriger schwefliger Säure bereiteten kalten Krappauszug wird die nach Abscheidung des Purpurins (s. S. 201) erhaltene Flüssigkeit mit Kalkmilch alkalisch gemacht und dann zum Sieden erhitzt, wobei sich Alizarin-Kalk abscheidet, der durch Salzsäure zersetzt wird.

Kleine Mengen von Alizarin können aus dem alkoholischen Extract von Garancin, welches zur Trockne verdampft ist, durch vorsichtige Sublimation in flachen Schalen erhalten werden.

Aus Ruberythrinsäure oder dem ähnlichen Rubian lässt sich Alizarin leicht durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien in der oben angegebenen Weise erhalten. Lässt man gemahlenen Krapp mit warmem Wasser gemengt an einem warmen Orte stehen, so bildet sich in Folge der Gährung bald eine Gallerte von unreinem Alizarin, welches durch Auskochen mit Weingeist und Behandeln mit Thonerdehydrat gereinigt wird.

Das Alizarin schmilzt und sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen in gelbrothen Nadeln; ein Theil zersetzt sich hierbei unter Verkohlung. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe; auf Zusatz von Wasser fällt es unverändert nieder. Durch Kochen mit Salpetersäure wird es zu Phtalsäure, wobei zugleich Oxalsäure und eine gelbe Nitroverbindung entsteht. Chlor wirkt auf in Wasser vertheiltes Alizarin nicht merkbar verändernd; doch löst es sich danach in Kali mit hochrother Farbe.

Eine Lösung von Alizarin in wässerigem Weingeist giebt auf Zusatz von Bromwasser feine orangegelbe Nadeln von Bromalizarin, $C_{60}H_{16}Br_2O_{18}$ es ist löslich in Weingeist, Aether und Schwefelkohlenstoff; es wird durch Natronlauge purpurroth und färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge bräunlich roth.

In Berührung mit Fermenten geht Alizarin in wässeriger Lösung

Digitized by Google

an der Luft, wie es scheint in Purpurin ($C_{18}H_6O_6$) über unter Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Kohlensäure.

Alizarin hat die Eigenschaften einer schwachen Säure; es bildet mit den Basen gefärbte Verbindungen; es löst sich leicht in wässerigen Alkalien; die verdünnte Lösung in kaustischem Alkali erscheint bei durchfallendem Licht purpurfarben, im reflectirten Licht blauviolett, im wässerigen Ammoniak oder kohlensauren Alkalien löst es sich mit Orseillefarbe. In sehr concentrirter Kalilauge ist Alizarin unlöslich; seine Verbindungen mit Alkalien sind auch in concentrirten Salzlösungen nicht löslich. Aus der alkoholischen Lösung fällt mit Kalk- und Barytwasser eine Verbindung in blauen Flocken; dieselbe wird aus der ammoniakalischen Lösung durch Chlorbarium oder Chlorcalcium abgeschieden. Mit Bleisalz giebt Alizarinlösung einen purpurrothen Niederschlag. In Alaunlösung ist es in der Kälte unlöslich, und selbst in der Siedehitze wenig löslich; durch Fällen von ammoniakalischer Alizarinlösung mit Alaun wird ein rother Lack erhalten, der durch Kochen mit gelöstem kohlensauren Kali nicht zersetzt wird. In Weingeist oder in wässerigem Alkali gelöstes Alizarin wird durch Eisenoxydul- oder Eisenoxydsalze purpurfarben gefällt. Die Farbe der alkalischen Lösung und der Baryt- und Kalksalze, sowie die Unlöslichkeit in Alaunlösung unterscheidet das Alizarin von dem Purpurin. Mit Alaun gebeizte Zeuge werden durch Alizarin tiefroth, mit Eisenoxyd gebeizte violett gefärbt; das mit Oel und Alaun gebeizte Baumwollentuch giebt mit Alizarin das sogenannte Türkischroth (*Rouge d'Adrianople*).

An der Luft färbt sich die ammoniakalische Lösung von Alizarin nach längerem Stehen (in 2 Monaten), schneller bei 100° (in 48 Stunden) blau; Salzsäure giebt dann einen violetten Niederschlag von Alizareïn oder Alizarinamid, $C_{40}H_{15}NO_{12}$ oder $C_{80}H_{33}N_3O_{24}$, der im trocknen Zustande fast schwarz erscheint und aus Alkohol krystallinisch erhalten wird; Kali entwickelt daraus Ammoniak.

Purpurin.

Krapppurpur von Runge[1]). Zersetungsproduct des Alizarins, im gewöhnlichen und auch im ostindischen Krapp enthalten. Von Debus, und von Strecker und Wolff rein dargestellt. Zusammensetzung: $C_{18}H_6O_6 + HO$, nach Bolley $C_{20}H_6O_6$, nach Schützenberger und Schiffert $C_{20}H_6O_7$ [2]).

Purpurin krystallisirt aus starkem Weingeist in wasserfreien rothen Nadeln, aus wässerigem Weingeist in weichen rothgelben Nadeln, welche bei 100° 1 Aeq. Wasser verlieren und roth werden. Es löst sich in

---

[1]) Persoz, Annal. d. chim. et phys. [2] Bd. 51, S. 110. Robiquet, Ibid. Bd. 63, S. 297. Runge, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 5, S. 362. Schiel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 60, S. 74. Debus, Ebendas. Bd. 66, S. 351; Bd. 86, S. 117. Wolff u. Strecker, Ebendas. Bd. 75, S. 1. Rochleder, Ebendas. Bd. 80, S. 321; Bd. 82, S. 205. Stenhouse, Ebendas. Bd. 130, S. 337. — [2]) Nach Strecker's neuester Untersuchung ist Purpurin = $C_{28}H_8O_{10}$ d. i. Oxyalizarin.

Digitized by Google

Wasser mit rother Farbe, leichter in der Hitze als in der Kälte, es löst sich leicht in Weingeist und in Aether. Das wasserfreie Purpurin sublimirt in höherer Temperatur ohne Zersetzung.

Schunck hält das Purpurin für ein Gemenge von Alizarin und Verantin; Debus gelang es nicht Purpurin in diese beiden Körper zu scheiden.

Zur Darstellung desselben lässt man Krapp mit Wasser angerührt und mit Hefe versetzt gähren; nach beendeter Gährung wird die Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand mit kaltem Wasser abgewaschen und mit einer concentrirten Alaunlösung ausgekocht, beim Erkalten der Lösung scheidet sich auf Zusatz von Schwefelsäure Purpurin ab, welches mit Salzsäure ausgekocht und dann aus Alkohol und Aether umkrystallisirt wird.

Das Purpurin kann unmittelbar aus der Abkochung von Krapp dargestellt werden, wenn man diese mit Bleizucker fällt, den Niederschlag in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei mit Alkohol auskocht und die dunkelbraungelbe Lösung mit Wasser versetzt, es scheidet sich dann zuerst Alizarin ab, und aus der Mutterlauge beim Verdampfen das Purpurin. Der mit wässeriger schwefliger Säure dargestellte Krappauszug giebt mit Schwefelsäure und Salzsäure erhitzt unreines Purpurin (s. S. 200), welches durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Nach Schützenberger und Schiffert[1]) ist das so dargestellte Purpurin ein Gemenge von eigentlichem Purpurin (Oxyalizarin von ihnen genannt), mit Trioxyalizarin ($C_{20}H_6O_9$) und einem orangerothen ($C_{20}H_8O_9$) und einem gelben Farbstoffe ($C_{20}H_6O_6$). Zur Trennung dieser Substanzen behandeln sie die Masse bei 50⁰ bis 60⁰ zuerst mit Benzol, dann bei derselben Temperatur mit 86procentigem Alkohol; der Rückstand wird mit Benzol gekocht, die Lösung verdampft und der Abdampfungsrückstand mit Alkohol zum Sieden erhitzt; dieser löst Purpurin auf und lässt Pseudopurpurin zurück; das beim Verdunsten krystallisirende Purpurin wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Das Purpurin wird durch Erhitzen zersetzt; nach Bolley bildet sich hierbei zwischen 210^0 und 220^0 etwas Alizarin. Durch Chlor wird es leichter zersetzt als Alizarin; durch Erhitzen mit Salpetersäure schwieriger; es giebt hierbei auch Phtalsäure und Oxalsäure. Die schön rothe ammoniakalische Lösung giebt nach längerem Stehen, rascher nach dem Erhitzen auf 100^0, auf Zusatz von Salzsäure einen dunkelvioletten Niederschlag von Purpuramid ($C_{40}H_{13}NO_{12}$), welcher Wolle und Seide unmittelbar amaranthroth färbt. Purpurin löst sich in Alkalien mit kirsch- oder johannisbeerrother Farbe, die Lösung zeigt nicht den blauen Schein wie Alizarinlösungen; beim Vermischen von Purpurin mit Kali oder Natron in weingeistiger Lösung bilden sich krystallinische fast schwarze Niederschläge. Purpurin löst sich in kochender Alaunlösung mit kirschrother Farbe, auf Zusatz von Schwefelsäure wird es gefällt. Die wein-

[1]) Chem. Centralbl. 1865. S. 541; Jahresber. 1864, S. 542.

Digitized by Google

geistige Lösung von Purpurin wird durch Bleizucker violett, die ammoniakalische Lösung purpurfarbig gefällt.

Concentrirtes Ammoniak löst Purpurin unter Wärmeentwickelung; es bildet sich ein dem Orceïn analoger Farbstoff, das Purpureïn, $C_{66}H_{20}N_2O_{20}$(?) vielleicht $C_{36}H_{13}NO_{11}$, welches durch Fällen mit verdünnter Schwefelsäure und Umkrystallisiren in carminrothen, in reflectirtem Licht grünen Nadeln erhalten wird; es löst sich kaum in Schwefelkohlenstoff, wenig in kaltem Wasser und in Aether, leichter in Alkohol und in wässerigen Alkalien; es löst sich nicht in verdünnten Säuren und in Kochsalzlösung; mit heisser Salpetersäure giebt es in scharlachrothen Prismen krystallisirendes Nitropurpureïn.

Beim Erhitzen von Purpurin-Kali mit Jodäthyl auf 150° entsteht rothes krystallinisches Aethylpurpurin, $C_{40}H_{11}(C_4H_5)O_{14}$.

Purpurin färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge hochroth bis dunkelbraunroth, durch Seife wird die Farbe hochroth; mit Oelbeize für Türkischroth präparirte Baumwolle wird durch Purpurin braunroth, nach der Behandlung mit Seife und Soda feurig türkischroth.

Munjistin,

ein neben Purpurin in dem ostindischen Krapp (*Rubia munjista*) vorkommender Farbstoff[1]). Zusammensetzung: $C_{16}H_6O_6$, von Stenhouse dargestellt und untersucht. Das Munjistin krystallisirt in glänzenden goldgelben Tafeln, sie lösen sich in heissem Wasser und scheiden sich aus der gelben Lösung beim Erkalten gallertartig ab; sie sind ziemlich leicht in kaltem, leichter in siedendem Weingeist und auch in Aether löslich.

Zur Darstellung von Munjistin wird der ostindische Krapp, das Munjeet, mit Wasser unter Zusatz von schwefelsaurer Thonerde längere Zeit gekocht; der Niederschlag wird nach dem Abwaschen und Trocknen mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, die Lösung verdampft, und der Rückstand mit Wasser unter Zusatz von etwas Essigsäure ausgezogen, wobei Purpurin ungelöst bleibt, während Munjistin sich löst und durch Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure gefällt wird; durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es gereinigt.

Das Munjistin schmilzt bei höherer Temperatur, vorsichtig erhitzt sublimirt es fast vollständig ohne Zersetzung in goldgelben Schuppen.

In wässeriger Lösung giebt es auf Zusatz von Bromwasser ein krystallisirbares Substitutionsproduct; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich ohne Zersetzung; mit Salpetersäure erhitzt giebt es Phtalsäure und Oxalsäure. Durch Einwirkung von Ammoniak wird es in eine humusartige Substanz verwandelt.

Munjistin löst sich in kaustischem Natron mit carmoisinrother, in

---

[1]) Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 130, S. 325; Jahresber. 1864, S. 538.

Digitized by Google

kohlensaurem Natron mit hellrother Farbe; die ammoniakalische Lösung ist bräunlichroth. Die wässerige oder weingeistige Lösung von Munjistin wird durch Barytwasser gelb gefällt, durch essigsaures Blei tieforangegelb oder mehr röthlich; Thonerdehydrat fällt es aus seinen Lösungen, einen hellgelbrothen Lack bildend, der sich in Natronlauge mit rother Farbe löst.

Baumwolle färbt sich in Munjistinlösung bei Thonerdebeize hellgelbroth, bei Türkischrothbeize dunkelgelbroth, bei Eisenbeize bräunlich purpurfarbig.

Anhang.

Morindin [1]).

Der gelbe Farbstoff der Wurzel von Morinda citrifolia. Ein Glucosid, von Anderson entdeckt; nach ihm $C_{28} H_{15} O_{15}$. Morindin krystallisirt in gelben seideglänzenden Nadeln; es zeigt grosse Aehnlichkeit mit der Ruberythrinsäure (S. 201), weshalb Rochleder beide für identisch hielt; doch ist das Morindin unlöslich in Aether, wird durch Erhitzen mit Kalilauge langsam zersetzt, und giebt mit Baryt eine violettgefärbte Verbindung.

Das Morindin wird aus der Wurzelrinde von *Morinda citrifolia* durch Auskochen mit Weingeist erhalten; das beim Erkalten oder Verdunsten sich ausscheidende unreine Morindin wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol mit Zusatz von etwas Salzsäure gereinigt.

Es zersetzt sich beim Erhitzen theilweise schon vor dem Schmelzen (bei 245°); hierbei so wie bei Einwirkung von Säuren oder Basen entsteht Morindon, $C_{28} H_{10} O_{10}$ nach Anderson, $C_{28} H_8 O_6$ nach Stein; Stenhouse hält es für identisch mit Alizarin, nach Stein sind beide verschieden; das Morindon wird in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid schwarzgrün (Alizarin rothbraun) gefärbt, und giebt mit Salpetersäure gekocht nur Oxalsäure, keine Phtalsäure (wie Alizarin).

Carminsäure.

Carmin, Coccusroth [2]). Der schöne Farbstoff der Cochenille, Hauptbestandtheil des Carmins und der Carminlacke. Findet sich in den

[1]) Anderson, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 71, S. 216 u. 323. Rochleder, Wien. Akad. Ber. Bd. 7, S. 806; Jahresber. 1851, S. 548. Stenhouse, Ebend. 1864, S. 543. Chem. Centralbl. 1865, S. 528. Stein, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 97, S. 234; Jahresber. 1866, S. 645.

[2]) Pelletier et Caventon, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 8, S. 250; Bd. 51, S. 194. W. de la Rue, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 64, S. 1. Schützenberger, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 54, S. 52. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 74, S. 444. Schaller, Bullet. de la soc. chim. [2] Bd. 2, S. 414. Jahresber. 1864. S. 410. Hlasiwetz und Grabowsky, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 100, S. 255 u. 329.

Digitized by Google

verschiedenen Cochenille liefernden Coccusarten, nach einigen Angaben auch in der sogenannten Kermes- oder Scharlachbeere von *Coccus Ilicis*, und dem Roth des Stocklacks (von *C. ficus*). Die Angabe, dass die Blüthen von *Monarda didyma* auch Carminsäure enthalten, ist noch nicht erwiesen; die Ansicht, dass Rufimorinsäure identisch sei mit Carminsäure, ist als irrig nachgewiesen (siehe S. 148). Die Carminsäure ist von Pelletier und Caventon unrein dargestellt. W. de la Rue gab der Säure die Formel $C_{28}H_{14}O_{16}$; Schützenberger giebt der reinen Säure die Formel $C_{18}H_8O_{10}$, damit gemengt komme ein Oxydationsproduct $C_{18}H_8O_{14}$ vor; nach Schaller ist die reine Säure $C_{18}H_{10}O_{12}$; nach der neuesten Untersuchung von Hlasiwetz und Grabowsky ist Carminsäure ein Glucosid des Carminroths und ihre Zusammensetzung: $C_{34}H_{18}O_{20}$ (s. S. 211).

Die reine Carminsäure ist eine purpurfarbene unter dem Mikroskop durchscheinende Masse, welche beim Zerreiben ein schön rothes Pulver giebt; sie löst sich in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol, sowie in ätherhaltendem Weingeist, aber wenig in reinem Aether.

Zur Darstellung der Carminsäure wird die wässerige Abkochung von Cochenille durch Bleizuckerlösung, die mit Essigsäure angesäuert ist, gefällt; der Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit einer nicht hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und aus dem Filtrat der letzte Rest von Blei durch Schwefelwasserstoff abgeschieden; die Flüssigkeit wird dann nochmals mit Blei gefällt, und der Niederschlag wie oben angegeben durch Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt; das Filtrat wird zuerst bei gelinder Wärme, zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure eingedampft. Der Rückstand wird in absolutem Alkohol gelöst mit etwas carminsaurem Blei digerirt zur Abscheidung von Phosphorsäure; die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Aether versetzt, um einen Stickstoffkörper abzuscheiden, worauf das Filtrat im Vacuum eingedampft die reine Carminsäure giebt.

Die Carminsäure ist nicht flüchtig; über 136° zersetzt sie sich unter Bildung eines sauren Destillats. Sie löst sich in concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure scheinbar ohne Veränderung; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich Carminroth und ein Zucker, der bei 50° getrocknet die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_{10}$ hat:

$$\underbrace{C_{34}H_{18}O_{20}}_{\text{Carminsäure}} + 4\,HO = \underbrace{C_{22}H_{12}O_{14}}_{\text{Carminroth}} + C_{12}H_{10}O_{10}$$

Chlor und Brom zersetzen die Carminsäure sogleich, mit Brom bildet sich ein gelber in Alkohol löslicher Körper. Salpetersäure zersetzt sie leicht und bildet Nitrococcussäure (s. S. 212) und Oxalsäure. Auch salpetrige Säure zerstört die Farbe der Carminsäure rasch. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich Coccinin neben Oxalsäure und Bernsteinsäure, welche letzteren beiden Producte hier wohl aus dem Zucker entstehen. Die wässerige Lösung von Carminsäure verändert sich an der Luft nicht; in der ammoniakalischen Lösung soll sich ein violetter amidartiger Kör-

Digitized by Google

per bilden. Die gelöste Carminsäure wird durch Wasserstoff im *Status nascens* entfärbt; die Flüssigkeit färbt sich wieder an der Luft (s. bei Carminroth).

Die Carminsäure ist nur eine schwache Säure, sie zersetzt aber doch die kohlensauren Salze; sie ist nach Schaller und nach Hlasiwetz und Grabowsky zweibasisch; nach Ersterem sind die neutralen Salze $2MO . C_{18}H_8O_{10}$, und die sauren Salze $MO . C_{18}H_9O_{11}$; nach Letzteren sind die neutralen Salze $2MO . C_{34}H_{16}O_{18}$. Die carminsauren Alkalien sind in Wasser mit Purpurfarbe löslich, sie sind nicht löslich in Alkohol; die wässerigen Lösungen werden durch Thonerdesalz mit Zusatz von etwas Ammoniak, sowie durch die Erdalkalien und die übrigen Metallsalze gefällt, die Niederschläge sind purpurfarbig oder carminroth.

Eine sehr verdünnte Lösung von Carminsäure wird durch eine Spur Kalilösung carminroth, durch eine Spur Ammoniak zuerst bläulich, dann carminroth; freie Salzsäure oder Schwefelsäure verwandeln die rothe Farbe sogleich in eine gelbrothe oder gelbliche; eine verdünnte Carminsäurelösung giebt mit sehr verdünnten Thonerdesalzen eine carminrothe Färbung, die durch Essigsäure nicht verändert und erst durch überschüssige Mineralsäuren in orangegelb umgewandelt wird. Luckow benutzt daher eine verdünnte Cochenilletinctur (12 Gramm Cochenille zu 1 Liter Lösung) als Reagens auf Thonerde bei alkalimetrischen Versuchen[1]).

Carminsaures Kali, $2KO . C_{34}H_{16}O_{18} + HO$, wird durch Fällen der Säure mit Kalihydrat in alkoholischer Lösung erhalten; das trockne Salz ist dunkelviolett, es ist hygroskopisch, löst sich leicht in Wasser mit Purpurfarbe, und wird bei 100° weich.

Das Natronsalz hat die Zusammensetzung wie das Kalisalz und verhält sich ihm gleich. Durch Fällung des Kali- oder Natronsalzes mit Chlorbarium in wässeriger Lösung wird ein schwärzlich violettes Barytsalz erhalten, $2BaO . C_{34}H_{16}O_{18}$ (bei 130° getrocknet).

Carminsaures Kupferoxyd erhielt W. de la Rue durch Fällen der Säure mit essigsaurem Kupfer in angesäuerter Lösung; getrocknet bildet es eine bronzefarbene harte Masse, $CuO . C_{34}H_{16}O_{18}$ (?).

Beim Erhitzen von carminsaurem Natron mit Jodäthyl auf 125° bildet sich ein rother in Alkohol löslicher Körper, vielleicht eine Aethylverbindung.

Der Carmin des Handels ist unreine Carminsäure mit einer geringen Menge Thonerde verbunden; man erhält ihn meistens durch Auskochen von Cochenille mit etwas Alaunlösung. Aus den Cochenillerückständen oder geringeren Cochenillesorten werden durch Auskochen mit mehr Alaun und Fällen mit kohlensaurem Alkali, zuweilen unter Zusatz von etwas Zinnsalz, die gewöhnlichen Carminlacke erhalten, unreine carminsaure Thonerde oder Zinnoxyd, meistens mit überschüssigem Metalloxyd ge-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 84, S. 424 u. Bd. 90, S. 399.

Digitized by Google

mengt; solche Carminlacke sind auch die als Florentiner, Pariser, Wiener Lack im Handel vorkommenden Farben.

Carminroth. Das Zersetzungsproduct der Carminsäure; Zusammensetzung: $C_{22}H_{12}O_{14}$. Es ist eine dunkelpurpurrothe Masse mit grünem Reflex, zerrieben ein dunkelzinnoberrothes Pulver; es löst sich mit rother Farbe in Wasser und Alkohol, ist unlöslich in Aether.

Zur Darstellung von Carminroth wird Carminsäure mit verdünnter Schwefelsäure einige Stunden gekocht; die freie Schwefelsäure wird dann mit geschlämmtem kohlensauren Baryt neutralisirt, und aus der möglichst rasch abfiltrirten Flüssigkeit das Carminroth mit Bleizuckerlösung gefällt; der ausgewaschene Niederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, aus dem Filtrat der Rest des Bleies mit Schwefelwasserstoff gefällt, nochmals filtrirt und bei gelinder Wärme verdunstet; der Rückstand wird wieder in Wasser gelöst, und das Filtrat im Vacuum verdampft.

Durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure oder von Natriumamalgam wird die Lösung des Carminroths bei abgehaltener Luft fast ganz entfärbt; die alkalische Lösung färbt sich in der Luft schnell wieder, die saure Lösung weniger leicht; doch ist es nicht gelungen, den reducirten Körper zu isoliren. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich Coccinin (s. u.).

Das Carminroth verhält sich gegen Basen wie eine Säure und ähnlich der Carminsäure; die Salze sind $2\,MO\,.\,C_{22}H_{10}O_{12}$; es giebt auch saure Salze, $MO\,.\,C_{22}H_{11}O_{13}$. Das Kalisalz, $2\,KO\,.\,C_{22}H_{10}O_{12}$, wird durch Fällen des Carminroths mit Kalihydrat in alkoholischer Lösung erhalten; der violette flockige Niederschlag bildet nach dem Trocknen und Zerreiben ein dunkelviolettes Pulver, das sich leicht in Wasser löst. Durch Fällen dieser Lösung mit Chlorbarium oder Chlorcalcium werden die Salze $2\,BaO.C_{22}H_{10}O_{12}$ und $2\,CaO\,.\,C_{22}H_{10}O_{12}$ als dunkelviolette Pulver erhalten.

Das in gleicher Weise wie das Barytsalz aus dem Kalisalz mittelst Zinkvitriol dargestellte Zinksalz, $2\,ZnO\,.\,C_{22}H_{10}O_{12}$, ist ein dunkelviolettes Pulver.

Wird Carminsäure oder Carminroth mit Zink und Schwefelsäure behandelt, so scheidet sich bei Zutritt der Luft einbasisches Zinksalz des Carminroths, $ZnO\,.\,C_{22}H_{11}O_{13}$, als eine im durchscheinenden Licht grüne Masse ab, die in Wasser und Alkohol unlöslich ist, auf Zusatz von Säure carminroth wird, und in Ammoniak sich mit violetter Farbe löst.

Coccinin. Zersetzungsproduct des Carminroths, $C_{28}H_{12}O_{10}$ (?). Dieser Körper wird durch Schmelzen von 1 Thl. Carminroth mit 3 Thln., oder von 1 Thl. Carminsäure mit 4 bis 5 Thln. Kalihydrat erhalten; man erhitzt bis die Masse sich in Wasser mit gelbbrauner Farbe löst; die verdünnte wässerige Lösung wird dann mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether geschüttelt; beim Verdampfen bleibt unreines Coccinin, welches nach dem Abwaschen mit verdünntem kalten Alkohol aus verdünntem siedenden Alkohol umkrystallisirt wird. Es bildet gelbe durchsichtige Blättchen, die unlöslich in Wasser sind, sich leicht in Alkohol,

Digitized by Google

schwieriger in Aether lösen; es löst sich in concentrirter Schwefelsäure, die gelbe Lösung wird beim Erwärmen indigblau. Natriumamalgam färbt die Lösung grün, an der Luft wird sie indigblau. Coccinin löst sich in wässerigen Alkalien, die zuerst gelbe Lösung wird bald grün, dann violett und zuletzt purpurroth.

Coccinin absorbirt Ammoniakgas; die gelbliche Verbindung, $C_{28}H_{12}O_{10} . NH_3$, löst sich leicht in Wasser, welche Lösung sich an der Luft rasch ähnlich wie die alkalische Lösung färbt. Die alkoholische Lösung von Coccinin wird durch Bleisalz gefällt, der gelbliche Niederschlag färbt sich an der Luft rasch violett.

Nitrococcussäure. Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Carminsäure. Die Zusammensetzung der krystallisirten Säure ist $C_{16}H_5N_3O_{18} + 2HO$; sie ist wahrscheinlich die Trinitrosäure einer für sich noch nicht bekannten Coccussäure, $C_{16}H_8O_6$, die Formel der Nitrosäure ist dann $C_{16}H_5(NO_4)_3O_6 + 2HO$.

Die Säure wird durch Erhitzen von Carminsäure mit 6 bis 7 Thln. Salpetersäure von 1,4 erhalten; nach dem Abdampfen erstarrt die Lauge zu einem Krystallbrei von Nitrococcussäure und Oxalsäure; durch Auflösen in Wasser, Fällen der Oxalsäure mit Bleinitrat und Eindampfen des Filtrats wird die Nitrococcussäure in gelben rhombischen Tafeln erhalten, die sich in kaltem, reichlicher in heissem Wasser, auch in Alkohol und Aether lösen. Die Säure färbt die Haut gelb, löst Zink und Eisen und wird durch Schwefelammonium reducirt.

Die nitrococcussauren Salze, $2MO . C_{16}H_3(NO_4)_3O_4$, sind alle in Wasser, viele auch in Alkohol löslich, und meistens leicht krystallisirbar; beim Erhitzen detoniren sie heftig.

Nitrococcussaures Kali, $2KO . C_{16}H_3(NO_4)_3O_4$, krystallisirt in gelben Nadeln, es ist leicht löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol, und unlöslich in Aether.

Das Ammoniumsalz, $2NH_4O . C_{16}H_3(NO_4)_3O_4 + HO$, ist in seinen Eigenschaften dem Kalisalz ähnlich.

Das Barytsalz, $2BaO . C_{16}H_3(NO_4)_3O_4 + 2HO$, bildet gelbe in Wasser lösliche, in Alkohol unlösliche Krystalle.

Nitrococcussaures Kupferoxyd bildet apfelgrüne in Wasser lösliche Nadeln.

Nitrococcussaures Silberoxyd, $2AgO . C_{16}H_3(NO_4)_3O_4$, aus der wässerigen Säure durch Sättigen mit kohlensaurem Silber dargestellt, bildet gelbe in Wasser lösliche Nadeln, die bei 200° heftig explodiren.

Brasilin.

Sapanroth. Ein aus dem Sapanholze erhaltener krystallinischer Farbstoff; wahrscheinlich kommt derselbe Farbstoff im Fernambuk- und

Digitized by Google

Brasilienholz vor. Chevreul [1]) hatte zuerst aus Brasilienholz durch Ausziehen mit Wasser, Behandeln mit Bleioxyd und Leimlösung und Ausziehen des eingedampften Filtrats mit Alkohol eine krystallinische Substanz dargestellt, die Andere nach ihm nicht erhalten konnten. Bolley hat die krystallinische Substanz untersucht, welche sich aus einer grösseren Menge Sapanholzextract abgesetzt hatte. Zusammensetzung des Brasilins: $C_{44}H_{20}O_{14} + 3\,HO$.

Das Brasilin krystallisirt aus absolutem Alkohol in wasserfreien bernsteingelben Rhomboëdern; aus gewöhnlichem Weingeist scheiden sich beim langsamen Verdunsten kleine goldgelbe Krystallnadeln von wasserhaltendem Brasilin ab, welche bei 100° alles Wasser verlieren. Es löst sich in Wasser, Weingeist und Aether; es zersetzt sich schon bei 130° bis 140°, mit Salpetersäure erhitzt giebt es Pikrinsäure. Festes wie gelöstes Brasilin färbt sich bald am Licht gelbroth, fast augenblicklich im Sonnenlicht. Die wässerige farblose oder schwach gelbliche Lösung von Brasilin giebt schon mit Spuren von Ammoniak oder einem andern Alkali eine dunkelcarminrothe Lösung; krystallisirbare Verbindungen mit den Basen liessen sich nicht hervorbringen. Beim längeren Stehen und langsamen Abdampfen einer weingeistigen Lösung von Brasilin an freier Luft wurden neben Brasilinkrystallen Flimmern von cantharidengrünem Glanz erhalten, welche mit Kali erhitzt Ammoniak entwickelten.

Hämatoxylin.

Hämatin. [2]) Der Farbstoff des Blauholzes (von *Haematoxylon campechianum*). Von Chevreul dargestellt, später von Erdmann und von Hesse untersucht. Er zeigt sich dem Farbstoff des Rothholzes (Brasilin) ähnlich, ist aber doch verschieden. Zusammensetzung: $C_{32}H_{14}O_{12}$.

Der Farbstoff krystallisirt aus wässerigen Lösungen gewöhnlich mit 6 At. Wasser in blassstrohgelben glänzenden durchsichtigen Säulen, die in der Luft leicht verwittern; aus einer heissgesättigten Lösung scheiden sich hellgelbe harte Krusten ab, welche 2 At. Wasser enthalten; bei 100° geht alles Krystallwasser fort. Das Hämatoxylin schmeckt stark süssholzartig; es löst sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Weingeist oder Aether; die Lösungen haben das Rotationsvermögen $[\alpha] = +92°$.

Zur Darstellung von Hämatoxylin zieht man trocknes Blauholzextract mit Sand gemengt mit Aether aus, dampft ab, und lässt den syrupsdicken Rückstand mit Wasser vermischt längere Zeit stehen; die

---

[1]) Chevreul, Annal. d. chim. Bd. 66, S. 226. Bolley, Schweiz. Zeitschr. 1864, S. 132; Jahresber. 1864, S. 545.

[2]) Chevreul, Annal. de chim., Vol. 83, p. 53 u. 126. — Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 26, S. 193. — Hesse, Ebend. Bd. 75, S. 218; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 109, S. 332.

Digitized by Google

hierbei sich abscheidenden Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus Wasser, das eine Spur schwefliger Säure enthält, farblos erhalten.

Das Hämatoxylin färbt sich am Sonnenlicht ohne Veränderung seiner Zusammensetzung roth; es wird durch Erhitzen zersetzt; es löst sich in concentrirter Schwefelsäure, anfänglich ohne Zersetzung, später schwärzt es sich; Salpetersäure oxydirt es. Weinsaures Kupferoxyd-Kali, Silbersalz und Goldchlorid werden durch den Farbstoff reducirt. Bei vollständigem Abschluss von Sauerstoff löst es sich in reinem oder kohlensaurem Alkali mit schwach röthlicher Farbe; bei Zutritt der Luft färbt sich die Lösung bald blau, zuletzt braun unter Absorption von Sauerstoff. In concentrirtem Ammoniak löst es sich bei Luftabschluss zu einer gelblichen Lösung (von Hämatinamid? $= C_{32}H_{14}O_{12} . N_2H_6$). Die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft rasch dunkelroth, und scheidet dann auf Zusatz von Essigsäure Hämateïn, $C_{32}H_{12}O_{12}$, als hygroskopisches schwarz violettes Pulver mit grünlichem Schimmer ab, in dünnen Schichten roth durchscheinend; es ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich; es löst sich in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure mit rother, in wässerigem Ammoniak mit purpurrother Farbe; beim Stehen scheidet sich aus letzter Lösung Hämateïn-Ammoniak, $C_{32}H_{12}O_{12} + 2NH_3$, als violettschwarzes krystallinisches Pulver ab. Es giebt mit Wasser eine purpurrothe, mit Weingeist eine braunrothe Lösung; es löst sich in Kalilauge mit blauer Farbe, die an der Luft braun wird; Chlorkalium, Kochsalz und Salmiak fällen es aus der wässerigen Lösung. Hesse erhielt krystallisirtes Hämateïn-Ammoniak, welches über Schwefelsäure getrocknet $C_{32}H_{12}O_{12} . NH_3 + 6HO$ ist. Die beiden Verbindungen scheinen Ammoniumverbindungen zu sein:

$$2NH_4O . C_{32}H_{10}O_{10}, \text{ und } NH_4O . C_{32}H_{11}O_{11} + 6HO.$$

Die wässerige Lösung von Hämatoxylin wird durch Barytsalz dunkelroth, durch Alaunlösung dunkelviolett, durch Bleisalz dunkelbraun gefällt, der letzte Niederschlag ist $2PbO . C_{32}H_9O_9$.

Santalin.

Santalsäure, Sandelroth[1]). Der rothe Farbstoff des Sandelholzes, von *Pterocarpus santalinus*. Zusammensetzung: $C_{30}H_{14}O_{10}$. Das Santalin bildet schöne mikroskopische, luftbeständige Krystallnadeln; sie sind geruchlos und geschmacklos, lösen sich nicht in Wasser, sind in Aether, und besonders leicht und mit blutrother Farbe in Weingeist löslich. Zur Darstellung des Farbstoffes wird das Sandelholz mit Weingeist ausgezogen und nach dem Abdampfen eines Theils des Weingeistes durch Zusatz von Wasser der Farbstoff gefällt, der dann durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wird. Oder man fällt den weingeistigen Auszug

[1]) Pelletier, Annal. d. Pharm. Bd. 6, S. 48. Bolley, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 62, S. 150. Weyermann u. Häffely, Ebend. Bd. 74, S. 226.

Digitized by Google

mit Bleizucker, kocht den violetten Niederschlag wiederholt mit Weingeist aus, und zerlegt den Rückstand dann mit Schwefelwasserstoff; beim Verdampfen der durch Auskochen des Niederschlags erhaltenen weingeistigen Lösung krystallisirt das Santalin.

Es schmilzt bei 104°, wird bei hoher Temperatur zersetzt; es löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung. Bei Abschluss der Luft in Berührung mit wässerigem Ammoniak bildet es ein Amid, welches erst beim Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak entwickelt. Mit den Alkalien giebt es mit violetter Farbe lösliche Verbindungen; die ammoniakalische Lösung giebt mit Barytsalz einen dunkelvioletten krystallinischen Niederschlag, $BaO . C_{30}H_{13}O_9$; die weingeistige Lösung von Santalin giebt mit Bleizucker einen Niederschlag, $2 PbO . C_{30}H_{13}O_9 + HO$.

Grönhartin,

Farbstoff[1]) aus einem aus Surinam stammenden „Grönhart" genannten Holz dargestellt. Zusammensetzung: $C_{60}H_{26}O_{12}$.

Das Grönhartin bildet goldglänzende, dem krystallisirten Jodblei ähnliche Krystalle, es löst sich kaum in kaltem, leichter in siedendem Wasser, auch in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, die Lösungen sind gelb, oder heiss gesättigt braunroth. Salpetersäure verwandelt das Grönhartin in einen gelben krystallinischen Körper, der mit Chlorkalk gekocht Chlorpikrin giebt, Bromwasser bildet Bromgrönhartin $C_{60}H_{22}Br_4O_{12} + 6HO$, welches sich leicht in Alkohol löst.

Alkalien färben Grönhartin dunkelroth, es bilden sich krystallisirbare Verbindungen, die sich in Wasser, Alkohol und Aether lösen, in überschüssigem Alkali schwerlöslich sind. Essigsaure Thonerde färbt die Lösung von Grönhartin purpurroth, Eisenchlorid blutroth.

Das Grönhartin ist vielleicht identisch mit Taigusäure[2]).

Carthamin.

Carthaminsäure, Safflorroth. Der rothe Farbstoff des Safflors, den Corollen von *Carthamus tinctorius*, welche etwa ½ Proc. davon enthalten; von Dufour unrein, von Schlieper[3]) rein dargestellt. Zusammensetzung: $C_{28}H_{16}O_{14}$. Das Carthamin ist ein metallischglänzendes grünlichschillerndes oder braunrothes amorphes Pulver, sehr fein vertheilt ist es roth; in Wasser ist es schwerlöslich, in Aether unlöslich, in Weingeist leicht löslich; ein Tropfen der purpurrothen Lösung hinterlässt beim Verdunsten auf einem Uhrglas einen grünlich metallisch glänzenden Ueberzug.

Zur Darstellung von Carthamin wird der Safflor zuerst mit reinem

---

[1]) Stein, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 99, S. 1. — [2]) Arnaudon, Compt. rend. Bd. 46, S. 1152; Jahresber. 1858, S. 264.

[3]) Schlieper, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 58, S. 357.

Digitized by Google

oder Essigsäure haltendem Wasser ausgewaschen zur Entfernung eines gelben Farbstoffs, worauf man mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron das Carthamin auszieht; in die abgepresste mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung bringt man reine Baumwolle; der rothe Farbstoff schlägt sich darauf nieder; man zieht ihn dann mit verdünnter Lösung von kohlensaurem Natron aus, fällt mit Citronsäure und löst den abgewaschenen Niederschlag in Alkohol, welche Lösung beim Verdampfen das reine Carthamin hinterlässt.

Das Carthamin ist nicht flüchtig, es ist leicht zersetzbar; die wässerige oder weingeistige Lösung wird schon durch Kochen und Abdampfen in der Wärme zersetzt, es bildet sich durch Sauerstoffaufnahme eine braune gummiartige Masse. Es löst sich in wässerigen Alkalien mit gelbrother Farbe; die alkalische Lösung absorbirt leicht Sauerstoff und wird gelb.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich Paraoxybenzoësäure (Malin[1]).

Das Carthamin wird zum Rothfärben besonders von Seide verwendet, die schöne Farbe bleicht bald am Licht; es wird mit Talkpulver vermischt oder in Lösung als rothe Schminke benutzt.

Bixin.

Der rothe Farbstoff des Orleans[2]), einer gelbrothen Pflanzenfarbe, bestehend aus dem Mark der Früchte von *Bixa Orellana*. Nach Kerndt ist dieser Farbstoff verschieden von dem sehr ähnlichen der Spargelbeeren. Der Farbstoff ist genauer von Mylius untersucht. Zusammensetzung nach Bolley: $C_{10}H_6O_4$; nach Stein: $C_{30}H_{18}O_8$. Das Atomgewicht ist nicht bestimmt. Das reine Bixin ist ein amorpher zinnoberrother Körper; er ist fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Weingeist und Aether, leichter löslich in heissem Weingeist (in 25 Theilen), bei 145° noch nicht schmelzend.

Um das Bixin aus dem Orlean abzuscheiden, wird guter Cayenne-Orlean mit Wasser ausgewaschen, und der Rückstand nach dem Trocknen mit Weingeist ausgekocht; das Filtrat wird abgedampft, der hierbei bleibende Rückstand mit Aether ausgezogen, und der unlösliche Theil in Weingeist gelöst mit alkoholischer Bleizuckerlösung gefällt. Der ausgewaschene Farblack wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das gefällte Schwefelblei getrocknet und mit Weingeist ausgekocht; aus dieser Flüssigkeit fällt Wasser das reine Bixin. Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure verändern es nicht; concentrirte Schwefelsäure färbt es zuerst blau,

---

[1]) Chem. Centralbl. 1865. S. 998.

[2]) Kerndt, Jahresber. 1849, S. 457. Piccard, Schweiz. pol. Zeitschr. 1861, Bd. 6, S. 94; Jahresber. 1861, S. 109. Mylius, Schweiz. pol. Zeitschr. 1864, Bd. 9, S. 134; Jahresber. 1864, S. 546. Stein, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 102, S. 175.

Digitized by Google

dann grün und verkohlt es zuletzt; mit Salpetersäure erhitzt wird es zerstört, wobei sich zuweilen ein moschusartiger Geruch entwickelt. Wässerige schweflige Säure entfärbt es beim Erhitzen. Chlor zersetzt es rasch. Es löst sich in wässerigen kaustischen, in einfach- und doppelt-kohlensauren Alkalien und auch in Seifenlösung. Aus alkoholischer Lösung wird es durch die meisten Metallsalze gefällt; der Bleiniederschlag ist orange.

Luteolin.

Der gelbe Farbstoff [1]) des Wau (*Reseda luteola*), von Chevreul, Moldenhauer und von Schützenberger und Paraf untersucht. Zusammensetzung: $C_{24}H_8O_{10} + 3HO$ oder $C_{40}H_{14}O_{16} + 5HO$. Dieser Farbstoff zeigt gleiche Zusammensetzung, und auch manche Aehnlichkeiten mit dem Paradatiscetin, einem Zersetzungsproduct des Quercetin (s. S. 108), doch scheint er damit nicht identisch zu sein.

Das Luteolin krystallisirt am leichtesten aus Wasser, welches 2 Proc. Alkohol enthält, in gelben seideglänzenden Nadeln; es schmeckt schwach bitter, löst sich in etwa 5000 Thln. kochendem Wasser und 625 Thln. Aether und 37 Thln. Alkohol, leichter in warmer concentrirter Essigsäure; lufttrocken verliert es auf 150° erhitzt das Krystallwasser (10,4 Proc.); es ist sublimirbar und schmilzt bei 320°.

Das Luteolin wird durch Auskochen des Wau mit Weingeist oder mit 8 Thln. Wasser und 1 Thl. 50procentigem Branntwein erhalten; beim Abdampfen und Stehenlassen krystallisirt rohes Luteolin, durch Abwaschen mit Aether, Auflösen in Weingeist, Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol oder aus einem Gemenge von Wasser und Glycerin wird es rein erhalten. Leicht wird es so erhalten, dass man den alkoholischen Auszug von Wau mit Wasser fällt, und den Niederschlag in einem starken Gefäss mit Wasser auf 250° erhitzt; das Luteolin findet sich dann nach dem Erkalten in Krystallen an den Gefässwänden.

Das Luteolin reducirt salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak, es bildet beim Kochen mit Salpetersäure Oxalsäure; mit Phosphorsäureanhydrid auf 200° erhitzt wird es roth; mit Ammoniak bei Abschluss der Luft erhitzt bildet es eine amidartige Verbindung. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich Phloroglucin, Protocatechusäure und Wasserstoff. Es löst sich in reinen und kohlensauren Alkalien mit gelber Farbe; es fällt die Bleizuckerlösung gelb: $2PbO . C_{24}H_8O_{10}$.

---

[1]) Chevreul, Berzelius' Jahresber. Bd. 11, S. 280. Moldenhauer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 100, S. 280. Schützenberger u. Paraf, Compt. rend. Bd. 52, S. 92. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 94, S. 368. Rochleder u. Breuer, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 99, S. 433.

Digitized by Google

Carotin.

Der Farbstoff[1]) der gelben Möhre (*Daucus Carota*); von Wackenroder zuerst dargestellt, von Husemann näher untersucht. Zusammensetzung: $C_{36}H_{24}O_2$. Fröhde und Sorauer halten das Carotin für gefärbtes Cholesterin[2]).

Das Carotin bildet rothe octaëdrische oder würfelförmige Krystalle von Goldglanz oder Sammtglanz; sie sind geschmacklos, riechen beim Erwärmen veilchenwurzelartig, sie lösen sich nicht in Wasser und kaum in kochendem Weingeist, wenig in Aether und Chloroform; sie sind leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, in Benzol, fetten und flüchtigen Oelen. Das Carotin wird bei 100° lebhaft roth, schmilzt bei 168° zu einer dunkelrothen, nach dem Erkalten amorphen Masse.

Zur Darstellung von Carotin wird der ausgepresste Saft der fein zerriebenen Rüben mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Gallustinctur gefällt. Das Coagulum wird wiederholt mit Weingeist ausgekocht (wobei Hydrocarotin und Mannit sich lösen) und der Rückstand nach dem Trocknen mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen; nach dem Abdestilliren eines Theils des Schwefelkohlenstoffs vermischt man die Lösung mit dem gleichen Volum absoluten Alkohol, worauf beim Stehen das Carotin krystallisirt; die Krystalle werden dann mit heissem Alkohol abgewaschen.

Das Carotin wird, längere Zeit auf 150° erhitzt, braunroth und zersetzt, es ist dann leicht löslich in Weingeist und Aether, schwerlöslich in Schwefelkohlenstoff. Am Licht bleicht es sehr bald; so verändert verhält es sich gegen Lösungsmittel dann wie das durch Erhitzen veränderte Carotin. Es löst sich in Schwefelsäure mit purpurblauer Farbe, Wasser fällt daraus dunkelgrüne Flocken; durch wasserfreie schweflige Säure wird es indigblau; aus Benzol krystallisirt dann wieder rothes Carotin. Salpetersäure löst es, Wasser fällt aus dieser Lösung Nitrocarotin. Chlorgas verwandelt es in farbloses Tetrachlorcarotin, $C_{36}H_{20}Cl_4O_2$. Auch Brom und Jod bilden Substitutionsproducte. Salzsäuregas, die verdünnten Säuren und die in Weingeist oder Wasser gelösten Alkalien zersetzen das Carotin nicht. Seine Lösungen werden durch Metallsalze nicht gefällt.

Hydrocarotin nennt Husemann einen farblosen in den Möhren neben Carotin enthaltenen Körper, von der Zusammensetzung: $C_{36}H_{30}O_2$, der vielleicht durch Oxydation in Carotin übergeht. Fröhde hält diesen Körper für Cholesterinhydrat[3]). Aus der beim Ausziehen des

---

1) Wackenroder, Geiger's Magaz., Bd. 33, S. 144. Zeise, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 40, S. 297. Husemann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 117, S. 200. — 2) Archiv d. Pharm. [2] Bd. 126, S. 193. Vergl. Husemann, Ebend. Bd. 130, S. 30. — 3) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 102, S. 424.

Digitized by Google

Coagulums von Möhrensaft mit Alkohol erhaltenen Lösung scheidet sich beim längern Stehen Hydrocarotin mit Mannit krystallinisch ab (s. S. 218); noch mehr beim Eindampfen der Mutterlauge; durch Abwaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Weingeist wird das erstere rein erhalten.

Das Hydrocarotin bildet farblose, seideglänzende, geruch- und geschmacklose Blättchen, welche sich in kochendem Weingeist, in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, wie in Benzol, in flüchtigen und fetten Oelen lösen. Es wird über 100° gelblich und schmilzt bei 126° zu einer amorphen nicht mehr krystallisirbaren Masse; es verkohlt bei 280°. Chlor, Brom und Jod bilden Substitutionsproducte (s. unten). Kalihydrat zersetzt es erst beim Schmelzen.

Tetrachlorhydrocarotin, $C_{36}H_{26}Cl_4O_2$, durch Einwirkung von trocknem Chlorgas erhalten, ist ein weisses Pulver, welches durch Schmelzen bei 118° roth wird; es löst sich in Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Tribromhydrocarotin, $C_{36}H_{27}Br_3O_2$, hellgelbes Pulver, nicht ohne Zersetzung schmelzbar, es löst sich leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff, aber krystallisirt nicht. Beim Erhitzen mit weingeistiger Kalilösung bildet sich ein rother bromfreier Körper, vielleicht Carotin.

Jodhydrocarotin, $C_{36}H_{29}JO_2$, bildet sich unter Einwirkung von Sonnenlicht; ein gelbweisses Pulver, welches sich leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol löst.

Curcumagelb.

Curcumin [1]). Der gelbe Farbstoff der Gelbwurzel, von *Amomum Curcuma* (*Rad. curcumae long.*), einer in China und Ostindien cultivirten Pflanze. Die Zusammensetzung drückt die Formel $C_{16}H_{10}O_4$ aus, das Atomgewicht ist nicht bekannt. Das Curcumin ist gelb, in Masse zimmtbraun, im durchfallenden Licht dunkelroth, beim Zerreiben ein gelbes Pulver bildend; es löst sich wenig selbst in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, in fetten und flüchtigen Oelen; es schmilzt bei 40°.

Zur Darstellung des Farbstoffs werden die mit Wasser wiederholt ausgekochten Wurzeln getrocknet, mit Weingeist ausgezogen und das Filtrat verdampft; der trockne Rückstand wird mit Aether behandelt und das beim Verdampfen der Lösung bleibende unreine Curcumagelb in Alkohol gelöst und mit Bleizucker gefällt; der Niederschlag wird nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt, und mit Schwefelwasserstoff zersetzt; der getrocknete Niederschlag von Schwefelblei und Curcumin wird nun mit Aether ausgezogen, worauf beim Verdunsten des Aethers Curcumagelb in gelblichen Schuppen zurückbleibt.

---

[1]) Pelletier u. Vogel, Journ. de pharm. Juillet 1815, p. 259. Vogel jun., Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 44, S. 297.

Digitized by Google

Der Farbstoff bleicht an der Sonne; er löst sich in concentrirter Salz- oder Schwefelsäure ohne Zersetzung mit rother Farbe; eine mit Borsäure versetzte weingeistige Lösung giebt beim Abdampfen eine carmoisinrothe Verbindung; in Alkalien löst Curcumagelb sich mit rothbrauner Farbe, weshalb die Curcumatinctur oder das Curcumapapier gewöhnlich als Reagens auf Basen angewendet wird. Charakteristisch ist das Verhalten der Borsäure gegen Curcumin; es wird selbst durch eine geringe Menge der Säure besonders bei Gegenwart einer stärkern Mineralsäure rothbraun gefärbt. Wird eine alkoholische Lösung von Curcumin und Borsäure mit Wasser versetzt, so bildet sich ein rother Niederschlag, der in Wasser, Aether und Benzol unlöslich, in Alkohol mit orangegelber Farbe löslich ist. Beim Kochen des Niederschlags mit Wasser wird alle Borsäure gelöst, und das Curcumin in ein gelbes Harz, *Pseudocurcumin*, verwandelt, das sich in Alkohol, Aether und Benzol löst, durch Alkalien grünlich grau gefärbt wird.

Die alkoholische Lösung von Borsäure-Curcumin wird durch Erhitzen mit Mineralsäure blutroth, beim Erkalten scheidet sich ein körniger fast schwarzer Körper ab, der Rosocyanin; es ist unlöslich in Wasser, Aether und Benzol, in Alkohol löst es sich mit schön rother Farbe besonders bei Gegenwart von etwas Säure, durch längeres Sieden wird die Lösung gelb, und enthält dann Pseudocurcumin. Die rothe Lösung wird durch Alkali schön lasurblau; Kalk- und Barytwasser geben mit der Lösung schön blaue Niederschläge [1]).

Die rothe Färbung des Curcumins durch Borsäure, welche besonders bei Gegenwart stärkerer Säure deutlich hervortritt, macht den Farbstoff geeignet, als empfindliches Reagens auf Borsäure zu dienen.

In der Färberei findet Curcumagelb nur eine beschränkte Anwendung zum Färben von Wolle und Seide; es dient hier fast immer nur als Zusatz zum Nüanciren von Tönen; es dient ferner zum Färben von Holz, Firnissen u. s. w.; in Indien wird es zum Färben von Speisen benutzt.

Gentiangelb.

Gentianin. Gentiansäure [2]). Farbstoff aus der Wurzel von *Gentiana lutea*. Zusammensetzung: $C_{28}H_{10}O_{10}$. Dieser Körper krystallisirt in blassgelben seideglänzenden Nadeln; er ist geschmacklos, kaum löslich in Wasser, löst sich in der Kälte wenig, bei Siedhitze ziemlich leicht in Alkohol oder Aether. Er sublimirt bis etwa 300° vorsichtig erhitzt in gelben Dämpfen; giebt beim Zusammenreiben mit wasserfreier Schwefelsäure eine Flüssigkeit, aus welcher Wasser unverändertes Gentiangelb abscheidet. Mit Salpetersäure zusammengebracht bildet sich ein grünes

---

1) Schlumberger, Chem. Centralblatt 1866, S. 964.

2) Trommsdorff, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 21, S. 134. Leconte, Ebend. Bd. 25, S. 200. Baumert, Ebend. Bd. 62, S. 106.

Digitized by Google

Pulver von Dinitrogentianin, $C_{28}H_8(NO_4)_2O_{10} + 2HO$, oder bei stärkerer Säure ein hellgelbes Pulver, Trinitrogentianin, $C_{28}H_7(NO_4)_3O_{10}$.

Gentiangelb löst sich in wässerigen Alkalien mit lebhaft goldgelber Farbe, es bilden sich hier zum Theil krystallisirbare goldgelbe Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung, besonders $KO . C_{28}H_{10}O_{10}$ und $KO . 2C_{28}H_{10}O_{10}$. Die weingeistige Lösung giebt mit Baryt- oder Bleisalz gelbe unlösliche Niederschläge, $2BaO . C_{28}H_{10}O_{10}$ und $4PbO . C_{28}H_{10}O_{10}$.

Euxanthinsäure.

Euxanthin. Purreesäure [1]). Der Hauptbestandtheil des als Purree aus China und verschiedenen Theilen Ostindiens in den Handel kommenden Farbstoffs, über dessen Ursprung die Angaben sehr widersprechend sind; nach Einigen ist das Purree eingedampfter Harn von Kameelen, Büffeln, Elephanten oder Kühen; oder es setzt sich aus dem Harn dieser Thiere besonders nach dem Verzehren bestimmter Früchte ab; nach Anderen ist es ein Darmstein oder Gallenstein der genannten Thiere. Stenhouse hält es für einen eingedampften Pflanzensaft, welche Behauptung jedoch des Beweises noch entbehrt.

Fast gleichzeitig von Erdmann und Stenhouse dargestellt und untersucht. Ob das Euxanthin ein Glucosid sei, wie Schmid meint, ist noch zweifelhaft.

Zusammensetzung: $C_{42}H_{18}O_{22}$. Das Euxanthin krystallisirt aus gewöhnlichem Weingeist in wasserhaltenden blassgelben glänzenden Nadeln, $C_{42}H_{18}O_{22} + 2HO$; aus dem wässerigen Ammoniaksalz abgeschieden ist die Säure: $C_{42}H_{18}O_{22} + 6HO$. Die Säure löst sich kaum in kaltem, leicht in siedendem Wasser, sie löst sich in Alkohol und in Aether, sie ist geruchlos und schmeckt süsslich, hinterher bitter.

Das Purree enthält hauptsächlich Euxanthinsäure in Verbindung mit Magnesia; um erstere rein daraus darzustellen, wird das Farbmaterial mit Wasser ausgekocht, der Rückstand mit kochender Salzsäure behandelt, und die aus dem Filtrat beim Erkalten krystallisirende Euxanthinsäure nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man kann auch das Purree mit verdünnter siedender Essigsäure lösen, das Filtrat mit Bleizucker fällen und den ausgewaschenen Niederschlag in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzen; der Niederschlag wird mit kaltem Wasser abgewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisirt.

Um Euxanthin zu reinigen, behandelt man es mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak; der so erhaltene Niederschlag wird mit einer

---

[1]) Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 33, S. 190; Bd. 37, S. 385; Bd. 71, S. 195. Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 51, S. 425. Laurent, Jahresber. 1849, S. 457. Schmid, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 93, S. 88.

Digitized by Google

Lösung von kohlensaurem Ammoniak, worin er unlöslich ist, abgewaschen, endlich in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt.

Die Euxanthinsäure verliert bei 120° das Krystallwasser; die wasserfreie Substanz schmilzt bei 160° bis 180°, wobei sich Euxanthon (s. S. 223) neben Kohlensäure und Wasser bildet. Euxanthinsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure; aus der gelblichen Lösung krystallisirt beim Erkalten Euxanthon, während Hamathionsäure in Lösung bleibt (s. S. 225); die Lösung soll auch einen die alkalische Kupferlösung reducirenden Körper enthalten.

Chlor und Brom bilden mit wässerigem Euxanthin Substitutionsproducte (s S. 224); kalte Salpetersäure bildet zuerst Nitroeuxanthinsäure, beim Erhitzen bildet sich Kokkinonsäure (s. S. 225), zuletzt Oxypikrinsäure (s. Bd. I. S. 449) und Oxalsäure. Schmelzendes Kalihydrat löst Euxanthinsäure mit Scharlachfarbe, Säuren scheiden aus dem Product einen harzartigen Körper ab.

Die Euxanthinsäure bildet mit den Basen Verbindungen, $MO . C_{42}H_{17}O_{21}$; sie verbindet sich mit den reinen Alkalien und zersetzt die kohlensauren Salze derselben unter Entwickelung von Kohlensäure; die euxanthinsauren Alkalien sind krystallisirbar und in Wasser löslich; sie werden aus dieser Lösung durch concentrirte Lösungen von Kali- oder Ammoniakbicarbonat abgeschieden; die wässerige Lösung giebt mit den meisten Metallsalzen gelbe gallertartige Niederschläge, die in der Mutterlauge nicht merkbar löslich sind, in Wasser sich aber mehr oder weniger leicht lösen.

Euxanthinsaures Kali, $KO . C_{42}H_{17}O_{21} + HO$, krystallisirt aus einer heissen Lösung der Säure in überschüssigem doppelt-kohlensaurem Kali.

Das in gleicher Weise dargestellte Ammoniumsalz, $NH_4O . C_{42}H_{17}O_{21}$, bildet hellgelbe glänzende Krystallnadeln.

Euxanthinsaure Magnesia. Das neutrale Ammoniaksalz wird durch neutrale Magnesiasalze nicht gefällt; wird eine Salmiak haltende ammoniakalische Lösung von Chlormagnesium mit euxanthinsaurem Ammoniak und freiem Ammoniak versetzt, so bildet sich ein gelber amorpher Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löst; die beim Erkalten sich abscheidende gelbrothe Gallerte verwandelt sich beim Stehen bald in ein gelbes krystallinisches Pulver, dies ist ein basisches Salz, wahrscheinlich $2 MgO . C_{42}H_{17}O_{21} + 8 HO$; einmal krystallinisch abgeschieden ist es jetzt selbst in siedendem Wasser fast ganz unlöslich; es verliert das Krystallwasser bei 130°.

Neutrales euxanthinsaures Blei, $PbO . C_{42}H_{17}O_{21}$, wird durch Fällen des neutralen Ammoniaksalzes mit Bleizucker in wässeriger Lösung als gelber flockiger Niederschlag erhalten. Aus einer alkoholischen Lösung von Euxanthin fällt Bleiessig ein gelbes basisches Salz, $2 PbO . C_{42}H_{17}O_{21}$.

Euxanthinsaures Silberoxyd, $AgO . C_{42}H_{17}O_{21}$, ist ein gelatinöser gelblicher Niederschlag.

Das aus dem Purree dargestellte *Jaune indien* enthält Euxanthinsäure

verbunden mit Magnesia, zum Theil auch mit Thonerde (in 100 Thln. Farbe fand Erdmann 46 Magnesia, Wagner 34,3 Thonerde und 13,4 Magnesia). Diese Farbe wird hauptsächlich in der Oelmalerei verwendet und hier oft anderen gelben Farben, Chromgelb, Kadmiumgelb u. s. w., vorgezogen.

Euxanthon.

Purrenon. Porron. Zersetzungsproduct des Euxanthins. Zusammensetzung: $C_{40}H_{12}O_{12}$, vielleicht $C_{20}H_6O_6$; demnach vielleicht isomer mit Alizarin. Euxanthon bildet blassgelbe glänzende Nadeln, die sich wenig in Wasser und in kaltem Weingeist oder Aether, leicht in siedendem Alkohol lösen; es sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen grösstentheils unzersetzt.

Das Euxanthon entsteht beim vorsichtigen Erhitzen von Euxanthin auf 160° bis 180°; beim Behandeln des Rückstandes mit Ammoniak bleibt es zurück und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Wird Euxanthin langsam in kalter concentrirter Schwefelsäure gelöst, so scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser Euxanthon ab.

Der Zusammensetzung nach kann man annehmen, es bilde sich hier nur Euxanthon, Kohlensäure und Wasser:

$$\underbrace{C_{42}H_{18}O_{22}}_{\text{Euxanthin}} = \underbrace{C_{40}H_{12}O_{12}}_{\text{Euxanthon}} + C_2O_4 + 6\,HO$$

Es ist jedoch sehr fraglich, ob sich nicht noch andere Producte bilden, die bis jetzt übersehen sind; beim Auflösen in Schwefelsäure bildet sich zunächst noch eine gepaarte Säure, die Hamathionsäure (s. S. 225), und nach Schmid auch ein die alkalische Kupferlösung reducirendes Product, nach ihm vielleicht Glucose.

Chlor- oder bromhaltende Substitutionsproducte von Euxanthon sind bis jetzt nicht aus diesem, sondern nur durch Zersetzung von Chlor- und Bromeuxanthinsäure mit Schwefelsäure dargestellt.

Bei Einwirkung von Salpetersäure auf Euxanthon entsteht zuerst Porphyrinsäure, dann Oxyporphyrinsäure und zuletzt Oxypikrinsäure (Bd. I, S. 449) und Oxalsäure.

Porphyrinsäure, $C_{26}H_5(NO_4)_3O_8$, ist ein gelbes krystallinisches Pulver, welches sich wenig in Wasser, leicht in heissem Alkohol mit rother Farbe löst. Die Säure bildet rothe beim Erhitzen leicht verpuffende Salze. Das Ammoniumsalz, $NH_4O . C_{26}H_4(NO_4)_3O_7$, ist roth, wenig löslich in Wasser; beim Erhitzen bildet sich unter Ammoniakverlust ein saures Salz in hellrothen federartigen Massen krystallisirend. Durch Fällen des Ammoniaksalzes mit den Salzen der Erdalkalien und Metalle werden die betreffenden Verbindungen als rothe in vielem Wasser meist lösliche Niederschläge erhalten.

Die bei längerer Einwirkung von Salpetersäure entstandene Oxyporphyrinsäure unterscheidet sich kaum von der Porphyrinsäure und ist

Digitized by Google

wohl mit dieser identisch; nach Erdmann enthält sie 1 At. H weniger als Porphyrinsäure, und das Ammoniaksalz ist auch in überschüssigem kohlensauren Ammoniak löslich, wie das Kalisalz in überschüssigem doppelt kohlensauren Kali.

Bichloreuxanthinsäure.

$C_{42}H_{16}Cl_2O_{22}$. Das Product der Einwirkung von Chlorgas auf in Wasser vertheilte Euxanthinsäure bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol gelbe goldglänzende Blättchen, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol sind. Durch Auflösen in Schwefelsäure und Versetzen mit Wasser wird Trichloreuxanthon, $C_{40}H_9Cl_3O_{12}$, gefällt, während eine chlorhaltende gepaarte Schwefelsäure in Lösung bleibt, deren Barytsalz löslich ist.

Die Bichloreuxanthinsäure wird durch Ammoniak, Kali oder Natron gelöst, durch überschüssiges kohlensaures Alkali wird das Salz gallertartig abgeschieden. Die wässerige Lösung der Alkalisalze wird durch die verschiedenen Salze der Erdalkalien und Metalle gallertartig gefällt.

Bibromeuxanthinsäure.

Zusammensetzung: $C_{42}H_{16}Br_2O_{22}$. Bildet sich bei Einwirkung von Brom auf wässeriges Euxanthin. Durch Auflösen in Alkohol wird es als gelbe, theils krystallinische theils amorphe Masse erhalten. Die Verbindung zeigt mit dem Chloreuxanthin ähnliches Verhalten. Durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure bildet sich Bromeuxanthon, wahrscheinlich: $C_{40}H_9Br_3O_{12}$, und eine bromhaltende gepaarte Schwefelsäure.

Die Bibromeuxanthinsäure bildet mit den meisten Basen gallertartige Verbindungen, die beim Stehen zum Theil krystallinisch werden; das Ammoniaksalz ist in reinem Wasser löslich.

Nitroeuxanthinsäure.

Zusammensetzung: $C_{42}H_{17}(NO_4)O_{22}$. Bildet sich bei 24stündiger Einwirkung von kalter Salpetersäure von 1,31 specif. Gewicht auf Euxanthin; das so erhaltene krystallinische Pulver wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das Nitroeuxanthin ist ein hellgelbes krystallinisches Pulver; es löst sich auch in kochendem Alkohol schwer, noch weniger in Wasser. Es bildet mit den Basen Salze, die gelb und meistens gallertartig sind, das Ammoniak- und Kalisalz wird beim Stehen krystallinisch. Beim Erwärmen der Nitroeuxanthinsäure oder der Euxanthinsäure mit Salpetersäure bildet sich neben Oxalsäure Kokkinonsäure: $C_{12}H_3(NO_4)O_6$. Diese Säure bildet gelbe Krystallkörner, sie giebt mit den Basen scharlachrothe Salze, die beim Erhitzen schwach verpuffen.

Digitized by Google

Die Kokkinonsäure geht durch längeres Erhitzen mit Salpetersäure in Oxypikrinsäure über.

Hamathionsäure.

Zusammensetzung: $C_{28}H_{14}O_{24}.S_2O_6$. Das Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Euxanthinsäure; wird diese Lösung (S. 222) mit Wasser versetzt und die vom Euxanthon abfiltrirte Lösung mit Bleicarbonat gesättigt, so bleibt hamathionsaures Salz gelöst. Die daraus dargestellte freie Säure bildet im Vacuum abgedampft einen Syrup, der sich in der Wärme leicht zersetzt unter Abscheidung von Schwefelsäure. Die hamathionsauren Salze sind löslich in Wasser, sie trocknen im Vacuum zu amorphen Massen ein; an der Luft zersetzen sie sich leicht unter Abscheidung eines braunen Pulvers.

Anchusin.

Alkannaroth, Anchusasäure [1]). Ein in der Wurzel von Anchusa tinctoria enthaltener Farbstoff, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{34}H_{20}O_8$, nach Bolley $C_{35}H_{20}O_8$ entsprechen soll; ein dunkelrother, amorpher, harzähnlicher Körper, der unlöslich in Wasser ist, in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen sich mit carmoisinrother Farbe löst. Um diesen Farbstoff darzustellen, werden die mit Wasser erschöpften Wurzeln mit Alkohol ausgezogen; die Tinctur wird nach Zusatz von etwas Salzsäure eingedampft und der ätherische Auszug des Rückstandes mit Wasser geschüttelt, worauf der Aether nach dem Abdampfen das Alkannaroth zurücklässt.

Die alkoholische Auflösung von Anchusin zersetzt sich beim Kochen, indem Alkannagrün, ($C_{34}H_{22}O_8$), entsteht, ein in Aether leicht, in Weingeist schwieriger löslicher Körper.

Rottlerin.

Der Farbstoff [2]) aus den Haaren und Drüsen der Früchte von *Rottleria tinctoria*, welche in Ostindien zum Färben benutzt werden. Zusammensetzung: $C_{22}H_{10}O_6$. Nach Rochleder identisch mit dem Spaltungsproduct des Aloins (s. d. S. 236).

Das Rottlerin wird durch Ausziehen des Farbmaterials mit Aether erhalten; beim Abdampfen krystallisirt es in gelben seideglänzenden Krystallen, es ist unlöslich in Wasser, und schwerlöslich in kaltem, leichter

---

[1]) Pelletier, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 51, S. 182. — Bolley u. Wydler, Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. 62, S. 141.

[2]) Anderson, Pharm. Centralbl. 1855, S. 372. Rochleder, Chem. Centralbl. 1863, S. 606.

Digitized by Google

löslich in heissem Alkohol und in Aether. Es schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich dann. Brom entfärbt es und bildet ein nicht krystallisirbares Substitutionsproduct; Salpetersäure bildet ein gelbes Harz und bei weiterer Einwirkung Oxalsäure.

Das Rottlerin löst sich in reinen und kohlensauren Alkalien, die tiefrothe Lösung färbt Seide ohne Beize lebhaft und dauernd orange; Baumwolle lässt sich damit nicht schön färben.

Ilixanthin.

Ein in den Blättern von *Ilex aquifolium* besonders im August enthaltener Farbstoff [1]). Zusammensetzung: $C_{34}H_{22}O_{22}$. Strohgelbe mikroskopische Krystallnadeln, die sich in heissem Wasser und Weingeist lösen und bei 198° schmelzen.

Dieser Farbstoff wird aus den Blättern durch Ausziehen mit Weingeist erhalten und krystallisirt beim Verdampfen der Tinctur.

Das Ilixanthin zersetzt sich beim Erhitzen; seine Lösung wird durch Säuren farblos, durch Alkalien orangegelb gefärbt. Es färbt mit Thonerde- oder Eisensalz gebeizte Zeuge gelb.

Der Farbstoff von *Polygonum fagopyrum* zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem Ilixanthin.

Chlorophyll.

Blattgrün [2]). Dieser in allen grünen Pflanzentheilen enthaltene Farbstoff ist vielfach Gegenstand chemischer Untersuchung gewesen; es ist aber bis jetzt noch nicht gelungen, ihn ganz rein darzustellen; wir wissen daher nicht, wie er zusammengesetzt ist, und ob das Blattgrün in allen Pflanzen derselbe Körper ist.

Berzelius unterschied drei Modificationen des Blattgrüns: das in frischen Blättern enthaltene, das aus trocknen Blättern dargestellte, und ein dunkles Blattgrün. Diese drei Modificationen sind alle offenbar noch Gemenge verschiedener Substanzen.

Das Chlorophyll findet sich in den Zellen der Pflanzen theils in flüs-

---

[1]) Moldenhauer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 102, S. 346.

[2]) Macaire-Princep, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 38, S. 415. Berzelius, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 21, S. 257 u. S. 262. Mulder, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 33, S. 478. Verdeil, Ebendas. Bd. 55, S. 187. Pfaundler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 115, S. 37. Fremy, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 87, S. 319; Bd. 98, S. 246; Annal. de chim. et phys. [4] Bd. 7, S. 78; Compt. rend. Bd. 50, S. 405; Bd. 61, S. 188. Stokes, Chem. Centralbl. 1865, S. 64. Filhol, Compt. rend. Bd. 61, S. 371; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 97, S. 126. Trécul, Compt. rend. Bd. 61, S. 435. Wittstein, Jahresber. 1853, S. 564.

Digitized by Google

sigem Zustande, theils in kleinen Körnchen abgelagert. Man erhält es durch Ausziehen mit Aether, Verdampfen der grünen Lösung und Behandeln des Rückstandes mit Alkohol; das Product ist eine dunkelgrüne amorphe Masse, die durch Erhitzen zersetzt wird, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist; die Lösungen zeigen verschiedene Färbung, sie werden am Sonnenlicht gelb. Blattgrün löst sich auch in Salzsäure, Schwefelsäure und in wässerigen Alkalien.

Nach Verdeil enthält dieses Chlorophyll noch Fett; durch Kochen der weingeistigen Lösung mit Kalkmilch und Ausziehen des Niederschlags mit Salzsäure und Aether soll reines Chlorophyll erhalten werden, welches stickstoffhaltig ist und als wesentlichen Bestandtheil Eisen enthalten soll (was Pfaundler bestätigt), wonach sich das Chlorophyll dem Blutfarbstoff anreihen würde. Nach Fremy wird aus der alkoholischen Lösung von Chlorophyll durch Thonerdehydrat der reine Farbstoff gefällt; dem grünen Lack wird durch Kochen mit Alkohol das reine Chlorophyll entzogen. Durch Behandeln des Chlorophylls mit Aether und Salzsäure oder anderen auch schwachen Säuren wird der grüne Farbstoff zerlegt in einen blauen, das Phyllocyanin, und einen gelben, das Phylloxanthin. Die stärkeren Basen bewirken eine ähnliche Spaltung; beim Kochen von Chlorophyll mit Baryt bildet sich ein Niederschlag von phyllocyaninsaurem Baryt und Phylloxanthin; durch Ausziehen mit Alkohol und Abdampfen des Filtrats wird das Phylloxanthin krystallisirt erhalten; es löst sich in Alkohol und Aether und färbt die Lösung sehr stark. Aus dem Barytsalz wird durch Einwirkung von Schwefelsäure und Alkohol oder Aether die Phyllocyaninsäure erhalten; die Säure ist in Alkohol und Aether mit olivengrüner Farbe löslich, in reflectirtem Licht erscheint die Lösung violett. Das Phyllocyanin wird im Herbst vorzugsweise zerstört, während Phylloxanthin zurückbleibt daher die Blätter gelb gefärbt erscheinen.

Nach Stokes besteht das Chlorophyll der Landpflanzen aus vier optisch verschiedenen Farbstoffen, zwei grünen und zwei gelben; das Phyllocyanin ist nach ihm ein Zersetzungsproduct der grünen Farbstoffe; das Phylloxanthin zeigt sich verschieden je nach seiner Darstellung. Die grünen Seepflanzen enthalten zum Theil die gleichen Farbstoffe wie die Landpflanzen, zum Theil noch weitere grüne und gelbe Körper.

Trécul will in den Zellen der Rinde von *Lactuca altissima* krystallisirtes Chlorophyll gefunden haben.

Die fleischigen meist wenig gefärbten Theile einzelner Pflanzen, z. B. der Distel- und Artischockenköpfe, sollen einen vom Chlorophyll verschiedenen Farbstoff enthalten, der sich wenig in Weingeist und in Aether, leichter in reinen und kohlensauren Alkalien mit grüner Farbe löst.

Bei vielen Bäumen und Sträuchern geht das Chlorophyll der Blätter im Herbst in einen rothen Farbstoff über, Blattroth oder Erythrophyll von Berzelius genannt; Wittstein hat gesucht, diesen Farbstoff aus den schön rothen Blättern des wilden Weinstocks, *Vitis hederacea*, abzuscheiden; er nennt denselben Cissotannsäure und giebt ihm die

Digitized by Google

Formel: $C_{20}H_{12}O_{16}$; es ist nicht nachgewiesen, dass der untersuchte Körper rein war.

Blumenfarbstoffe [1]).

Die gefärbten Verbindungen der Blumencorollen sind so gut wie ganz unbekannt; die betreffenden Untersuchungen geben durchaus keinen Aufschluss über die Natur dieser Farbstoffe, es ist nicht gelungen, dieselben rein darzustellen; es ist auch ganz ungewiss, ob z. B. die gelbe Farbe von verschiedenen Blüthen immer durch den gleichen Körper oder in verschiedenen Pflanzen durch verschiedene Körper bedingt ist. Es genügt daher, die sehr unvollständigen Resultate der bisherigen Versuche mit wenigen Worten anzuführen.

Blumengelb [2]), Anthoxanthin von Marquardt, Xanthin und Xanthëin von Fremy und Cloëz findet sich in gelben Blumen, zeigt verschiedene Eigenschaften; Xanthophyll, ein harziges Blattgelb, findet sich im Herbst in den gelbgefärbten Blättern von *Pyrus*, *Betula*, *Fraxinus* u. a. m.

Blumenblau, Anthocyan von Marquardt, Cyanin von Fremy und Cloëz findet sich in den blauen (Kornblumen, Veilchen u. s. w.), in Verbindung mit Säuren in den rothen (Rosen, Dahlien u. s. w.) und violetten Blumen.

Die rothe Farbe der Beeren soll zum Theil durch Säuren geröthetes Blau sein. Das Roth der Weinbeerschalen und der damit identische Farbstoff des Rothweins, Oenolin [2]) von Mulder (nach Glénard: $C_{20}H_{10}O_{10}$), soll mit dem Cyanin identisch sein.

Der Farbstoff der herbstlich gerötheten Blätter, Blattroth, Erythrophyll, soll verändertes Chlorophyll sein (s. d. A.)

---

[1]) Marquardt, Farben der Blüthen, Bonn 1835. Fremy u. Cloëz, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 62, S. 269. Filhol, Compt. rend. Bd. 39, S. 194; Bd. 50, S. 545 u. 1182; Bd. 57, S. 39. Macaire-Princep, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 38, S. 415. Berzelius, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 21, S. 257 u. 262; Lehrbuch 3te Aufl. (1838) Bd. 7, S. 159, S. 175 u. S. 183. Nicklès, Journ. de Pharm. [2] Bd. 35, S. 328. Vergl. L. Gmelin, Handbuch, 4te Aufl., Bd. 7, Abthl. 2, S. 1414 u. folg.

[2]) Mulder, Chemie des Weins. Leipzig 1865, S. 44 u. 228. Glénard, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 54, S. 366; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 75, S. 316.

Digitized by Google

Indifferente Stoffe, zum Theil als Bitterstoffe bezeichnet.

Man hat früher eine Reihe von nicht näher untersuchten Körpern besonders aus dem Pflanzenreich, welche zum Theil nicht rein, sondern nur als extractartige Massen bekannt waren, dem Geschmack nach als Süss- und Bitterstoffe bezeichnet. Durch die nähere Untersuchung sind viele dieser Stoffe wie z. B. Salicin u. a. als zu anderen Gruppen besonders zu den Glucosiden gehörend erkannt; manche der nachstehend beschriebenen Körper gehören auch vielleicht in diese Gruppe oder lassen sich analog den Glucosiden spalten. Viele solcher Pflanzenstoffe sind noch nicht rein dargestellt. Nachstehend sollen hauptsächlich die im krystallinischen Zustand dargestellten Verbindungen besprochen werden [1]).

Santonin.

Santonsäure. Cinin. Wurmsamenbitter [2]). Ein wirksamer Bestandtheil des sogenannten Wurmsamens (*Semen cynae*) den Blüthenköpfchen von *Artemisia contra*, Vhl. u. A. Ein in manchen Beziehungen den Harzen sich anschliessender Körper, von Kahler und von Alms entdeckt, von Trommsdorff und von Heldt näher untersucht. — Zusammensetzung: $C_{30}H_{18}O_6$.

Das Santonin krystallisirt in farb- und geruchlosen perlmutterglänzenden luftbeständigen Krystallen, die erst beim längeren Kauen einen schwach bitteren Geschmack zeigen. Es löst sich in etwa 5000 Thln. kaltem oder 250 Thln. kochendem Wasser; bei 18° in 12 Thln., bei 75° in 2,7 Thln. gewöhnlichem Alkohol, in 75 Thln. kaltem und 42 Thln. kochendem Aether, in 4,3 Thln. Chloroform; es löst sich auch leicht in starker Essigsäure, sowie in ätherischen und fetten Oelen. Die Lösungen sind neutral und polarisiren stark links: in weingeistiger Lösung ist $[\alpha] = -250^0$ bei 20^0. Basen bewirken eine Verminderung der Rotation, Säuren nicht.

---

[1]) Eine grosse Reihe sogenannter Bitterstoffe, die weniger bekannt und meistens noch nicht rein dargestellt sind, vgl. L. Gmelin's Handbuch, Bd. VII, 3, S. 2169 u. fg.

[2]) Kahler, Archiv. d. Pharm. Bd. 34, S. 318; Bd. 35, S. 216. Alms, Ebendas. Bd. 34, S. 319; Bd 39, S. 190. Trommsdorff, Annal. d. Pharm. Bd. 11, S. 190. Heldt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 63, S. 10. Calloud, Ebendas. Bd. 72, S. 326. Berlandt, Archiv d. Pharm. [2] Bd. 121, S. 56; Chem. Centralbl. 1865 S. 784.

Digitized by Google

Das Santonin schmilzt bei 170°, die Masse ist nach dem langsamen Erkalten krystallinisch, beim raschen Erstarren oft amorph gummiartig, wird aber durch Befeuchten mit Weingeist, Aether und anderen Flüssigkeiten, sowie durch Erwärmen auf 40° bis 50° wieder krystallinisch.

Das Santonin wird durch Auskochen des Wurmsamens mit Kalk und Wasser dargestellt; die abgeseihte Flüssigkeit wird nach dem Absetzen mit Salzsäure vermischt und das sich abscheidende unreine Santonin mit etwas Ammoniak abgewaschen, der Rückstand darauf in Alkohol gelöst, durch Thierkohle entfärbt und krystallisirt. Oder der Wurmsamen wird gepulvert mit Kalk gemengt und mit Alkohol ausgezogen; die Tincturen werden abgedampft, mit Essigsäure versetzt und damit gekocht; beim Abkühlen krystallisirt Wurmsamenbitter.

Santonin sublimirt, vorsichtig über den Schmelzpunkt erhitzt, theilweise unzersetzt, rascher erhitzt verkohlt es. Es färbt sich am Licht leicht gelb, wobei die Krystalle meistens zerspringen; es bildet sich hierbei Photosantonin (s. unten). In Salpetersäure löst es sich ohne Zersetzung, erst beim längeren Erwärmen damit bilden sich verschiedene nicht näher untersuchte Producte, nach Heldt eine bittere in Wasser leicht lösliche Masse, später Bernsteinsäure; nach Phipson ein in Wasser unlösliches, in Weingeist lösliches Santoneïn. — Santonin reducirt Chromsäure und verpufft beim Erhitzen mit Bleihyperoxyd. Von Salzsäure und concentrirter Essigsäure wird es ohne Veränderung gelöst, beim längeren Erhitzen bilden sich harzartige Zersetzungsproducte. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in eine harzartige Masse verwandelt, welche in Alkohol gelöst wieder als reines Santonin krystallisirt[1]).

Chlor zersetzt trocknes Santonin unter Bildung von Salzsäure und braunem Harz. Bei Einwirkung auf gelöstes Santonin bilden sich verschiedene Substitutionsproducte.

Monochlorsantonin, $C_{30}H_{17}ClO_6$, bildet sich bei Einwirkung von verdünntem Chlorwasser auf in Wasser vertheiltes Santonin; beim Umkrystallisiren der Masse aus Alkohol krystallisirt zuerst Santonin, dann Monochlorsantonin, es färbt sich am Licht nicht so rasch wie Santonin.

Dichlorsantonin, $C_{30}H_{16}Cl_2O_6$, bildet sich bei Einwirkung von Chlorgas auf in Wasser vertheiltes Santonin, oder bei vorsichtigem Zusatz von chlorsaurem Kali zu einer Lösung von Santonin in Alkohol und Salzsäure. Es sind weisse glänzende geruch- und geschmacklose Krystallnadeln, die sich am Licht langsam färben und sich nicht in Wasser, aber leicht in Weingeist, in Aether oder Chloroform lösen; eine alkoholische Kalilösung färbt sie gelblichroth.

---

[1]) Nach Kosmann (Jahresber. 1860, S. 494) soll sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ein Harz, Santoniretin ($C_{26}H_{18}O_6$), bilden und Zucker, demnach das Santonin also ein Glucosid sein. Schmidt erhielt jedoch durchaus keine Reaction auf Zucker (Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. 23, S. 26; Jahresber. 1865, S. 609)

Digitized by Google

Trichlorsantonin, $C_{30}H_{15}Cl_3O_6$, wird durch längere Einwirkung von Chlorgas auf in Wasser vertheiltes Santonin erhalten und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Das Trichlorsantonin bildet durchsichtige monoklinische Krystalle, die fast unlöslich in Wasser sind, sich in Alkohol (in 76 Thln. bei 15°, in 35,3 Thln. bei Siedhitze), Aether und Chloroform lösen und bei 203° schmelzen unter anfangender Zersetzung. Trichlorsantonin färbt sich nicht am Lichte.

Brom zersetzt trocknes Santonin sogleich; bei langsamer Einwirkung von Brom auf eine verdünnte alkoholische Santoninlösung entsteht Bromsantonin, welches beim langsamen Verdunsten in farb- und geruchlosen Krystallen erhalten wird, die sich in kochendem Weingeist und Aether lösen und sich am Sonnenlicht erst gelb, dann roth färben; auch bei 100° werden sie rothbraun.

Photosantonin, $C_{46}H_{34}O_{12}$ (?), bildet sich bei längerer Einwirkung des Lichtes auf festes oder gelöstes Santonin. Wird Santonin in alkoholischer Lösung längere Zeit dem Licht ausgesetzt, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser Photosantonin in allmälig krystallinisch erstarrenden Oeltröpfchen ab. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es farblose Blättchen, die bitter schmecken, sich wenig selbst in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen, die Lösungen sind optisch inactiv. Das Photosantonin schmilzt schon bei 64° bis 65°, es siedet bei 305°. Langsam an der Luft auf 100° erhitzt wird es gelb und geht in eine amorphe gelbe in Alkohol leicht lösliche Substanz über, in concentrirter Salpetersäure wird es flüssig, beim Verdünnen der Säure krystallisirt es wieder.

Das Santonin verbindet sich mit den Basen, aber ohne Abscheidung von Wasser; es treibt die Kohlensäure der Alkalicarbonat aus, unter Bildung von Bicarbonat. Die Verbindungen mit den Alkalien und Erdalkalien sind in Wasser und wässerigem Weingeist löslich, bei der trocknen Destillation geben sie ein öliges allmälig erstarrendes Destillat, das sich in weingeistiger Kalilösung mit rother Farbe löst.

Santonin-Natron, $NaO.C_{30}H_{18}O_6 + 8HO$, bildet sich beim Digeriren von alkoholischer Santoninlösung mit festem kohlensauren Natron; die anfangs rothe Flüssigkeit wird, nachdem sie farblos geworden ist, bei 30° verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt und die Lösung langsam verdunstet. Das Salz bildet grosse wasserhelle tafelförmige Krystalle, sie schmecken alkalisch und lösen sich in Wasser und Alkohol; bei 100° verlieren sie 7 At. Wasser, bei stärkerem Erhitzen geht alles Wasser fort und die Krystalle werden carminroth; beim Zusammenbringen mit Wasser werden sie wieder farblos.

Santonin-Kali wird wie die Natronverbindung dargestellt, sie bildet eine amorphe Masse.

---

[1]) Sestini, Bullet. de la soc. chim. [2] Bd. 2, S. 21; Bd. 3, S. 271; Bd. 4, S. 202; Bd. 5, S. 202; Jahresber. 1864, S. 593; 1865, S. 609; 1866 S 680; Chem. Centralbl. 1866, S. 844.

Digitized by Google

Santonin-Baryt, $BaO . C_{30}H_{18}O_6 + 2HO$, bildet sich durch Digestion von Barythydrat mit alkoholischer Santoninlösung, Abdampfen der Lösung zur Trockne und Auflösen des Rückstandes in Wasser, beim Verdampfen bleibt das Salz als trocknes weisses Pulver.

Santonin-Kalk, $CaO . C_{30}H_{18}O_6 + HO$, wird wie das Barytsalz dargestellt und bildet nach dem Trocknen seideglänzende krystallinische Massen.

Santonin-Bleioxyd, $PbO . C_{30}H_{18}O_6 + HO$. Beim Verdampfen einer Lösung von Santonin und Bleizucker in Branntwein bei Abschluss der Luft scheidet die Verbindung sich in warzenförmigen Krystallen ab.

Die Verbindungen anderer Metalloxyde mit Santonin lassen sich durch doppelte Zersetzung von Santonin-Kali darstellen, so die Verbindungen mit Baryt, Kalk, Kupfer, Blei, Quecksilber, Silber u. a. m.

Das Santonin wird als wurmtreibendes Mittel angewendet, nach dem Gebrauche stellt sich oft eine mehrere Stunden dauernde Farbenblindheit ein, wobei alle Gegenstände gelb erscheinen; in oft wiederholten oder grösseren Dosen bringt es Delirien hervor, oder wirkt selbst tödtlich.

Cantharidin.

Cantharidencamphor. Der blasenziehende Bestandtheil der Canthariden, von Robiquet entdeckt[1]). Zusammensetzung: $C_{20}H_{12}O_8$ oder $C_{10}H_6O_4$. Isomer mit Pikrotoxin. Es findet sich in *Lytta vesicatoria*, *L. vittata*, *Mylabris Cichorii* und verschiedenen Arten von *Meloë*.

Das Cantharidin bildet farblose und geruchlose Prismen oder Blättchen, die sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leichter in siedendem Alkohol, in Aether, Chloroform oder Terpentinöl und fetten Oelen lösen; 1 Thl. Cantharidin löst sich bei 18° in 3300 Thln. Alkohol, 1660 Thln. Schwefelkohlenstoff, in 910 Thln. Aether, 500 Thln. Benzol und 85 Thln. Chloroform. Es schmilzt bei 210° und sublimirt dann rasch in Nadeln; mit Wasser und Alkoholdämpfen ist es nicht flüchtig.

Zur Darstellung von Cantharidin werden die Canthariden mit Aether und Weingeist extrahirt, die Lösung wird zum Krystallisiren verdampft und die so erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Oder die Canthariden werden mit Chloroform oder Aether extrahirt, aus dem beim Verdampfen erhaltenen Auszug wird durch Schwefelkohlenstoff das Fett ausgezogen, worauf das zurückbleibende Cantharidin aus Alkohol umkrystallisirt wird. Bluhm empfiehlt die Canthariden, welche nach ihm Cantharidin theils in löslicher, theils in unlöslicher Verbindung enthalten, zuerst mit Wasser und gebrannter Magnesia (0,26

---

[1]) Robiquet, Annal. de chim. Bd. 76, S. 302. Regnault, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 29, S. 314. Lavini und Sobrero, Buchn. Repert. Bd. 100, S. 562. Procter, Pharm. Journ. and Transact. Bd. 12, S. 287. Mortreux, Jahresber. 1864, S. 646. Bluhm, Ebendas. 1865, S. 571.

Digitized by Google

bis 0,33 Thle.) einzutrocknen, dann mit verdünnter Schwefelsäure zu kochen und mit Aether oder Chloroform auszuziehen.

Nach Bluhm enthalten die Canthariden 0,26 Proc.; *Mylabris quatuordecimpustulata* aber 0,49 Proc. Cantharidin; Mortreux fand in den Canthariden durchschnittlich 0,5 Proc. dieses Körpers.

Cantharidin wird durch Erhitzen zersetzt, es löst sich in concentrirter Schwefelsäure, in Salpetersäure und Essigsäurehydrat ohne Zersetzung, Wasser scheidet es unverändert aus diesen Lösungen ab. Es löst sich auch in wässerigen Alkalien und bildet mit den Basen unter Aufnahme der Elemente von Wasser Salze: $MO . C_{10}H_6O_4 + HO$; beim Zersetzen dieser Verbindungen wird wieder unverändertes Cantharidin abgeschieden [1]).

Die Verbindungen sind zum Theil löslich in Wasser, sie sind unlöslich in Aether und Chloroform. Diese Eigenschaft kann zur Abscheidung von Cantharidin benutzt werden.

Die Verbindung von Cantharidin mit Kali $KO . C_{10}H_6O_4 + HO$ wird durch Einwirkung von 0,573 Kalihydrat in Wasser gelöst auf 1 Thl. Cantharidin und Eindampfen erhalten; das Cantharidin-Kali bildet eine strahlig krystallinische Masse, die sich in 24 Thln. kaltem oder 11 bis 12 Thln. kochendem Wasser löst, weniger leicht in Alkohol, aber fast unlöslich in Aether oder Chloroform ist. Natron, Lithion und Ammoniak geben mit Cantharidin ähnliche lösliche Verbindungen. Die Chloride von Barium, Strontium und Calcium fällen die Cantharidin-Alkalien. Die Magnesiumverbindung $MgO . C_{10}H_6O_4 + 3 HO$, durch Erhitzen von Cantharidin mit Magnesia und Wasser dargestellt, krystallisirt in farblosen Nadeln, die sich in 66 Thln. kaltem und 86 Thln. siedendem Wasser lösen; sie lösen sich wenig in Alkohol, und sind in Aether und Chloroform fast unlöslich.

Die Verbindungen von Cantharidin mit Zink und Cadmium sind wenig löslich; die Verbindungen von Kobalt, Nickel, Kupfer und Silber werden durch doppelte Zersetzung der Kaliverbindung erhalten.

Reines Cantharidin diffundirt nicht durch Pergamentpapier, leicht wenn es mit Kali, Natron oder Magnesia verbunden ist.

Das Cantharidin erzeugt selbst in äusserst kleiner Menge auf die Haut gebracht Blasen. Es ist für den Menschen und für eine Anzahl Thiere in hohem Grade giftig; es geht in das Blut und verschiedene Organe über, und findet sich dann auch im Harn. Es lässt sich durch Behandeln der organischen Massen mit Kalilauge oder Magnesia ausziehen; die Salzmasse wird dann mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt und mit Aether oder Chloroform ausgezogen. Durch die Eigenschaft auf der Haut Blasen zu ziehen, soll sich noch $^1/_7$ Milligramm Cantharidin erkennen lassen.

---

[1]) Dragendorff, Buchner's Repert. 1866 S. 342; 1867 S. 330. 385. 527.

Digitized by Google

Peucedanin[1]).

Imperatorin. Von Schlatter aus der Wurzeln von *Peucedanum officinale*, von Wackenroder aus der Wurzel von *Imperatoria ostrutium* dargestellt. Zusammensetzung: $C_{24}H_{12}O_6$. Es krystallisirt in kleinen farblosen Prismen, schmeckt brennend aromatisch, löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in siedendem Weingeist, in Aether, in flüchtigen und fetten Oelen. Es schmilzt bei 75° und erstarrt beim ruhigen Stehen erst nach längerer Zeit wieder krystallinisch.

Das Peucedanin wird durch Ausziehen der genannten Wurzeln mittelst Alkohol oder Aether und Abdampfen dargestellt, durch Waschen mit kaltem Alkohol und Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist wird es rein erhalten.

Peucedanin wird durch Erhitzen zersetzt; beim Erhitzen mit Salpetersäure giebt es Nitropeucedanin, $C_{24}H_{11}(NO_4)O_6$, ein farbloser krystallinischer Körper, welcher mit Ammoniakgas behandelt ein in glänzenden Säulen krystallisirendes Nitropeucedaninamid bildet: $C_{24}H_{10}(NO_4)(NH_2)O_4$.

Durch Kochen mit Kali wird das Peucedanin zersetzt in Oreoselin und Angelicasäure:

$$\underbrace{C_{24}H_{12}O_6}_{\text{Peucedanin}} + KO.HO = \underbrace{KO.C_{10}H_7O_3}_{\text{Angelicasaures Kali}} + \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Oreoselin}}$$

Athamantin.

Von Winckler und Schnedermann[2]) aus den Wurzeln und Samen von *Athamanta Oreoselinum* dargestellt. Zusammensetzung: $C_{48}H_{30}O_{14}$.

Das Athamantin bildet farblose grosse Prismen oder Octaëder, es riecht beim Erwärmen seifenartig und schmeckt ranzig und kratzend; es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, wie in Terpentinöl und fetten Oelen, und schmilzt bei 79°.

Um Athamantin darzustellen, wird der reife Samen oder die Wurzel von *Athamanta Oreoselinum* mit Alkohol ausgezogen, der beim Abdampfen bleibende Rückstand mit Aether behandelt und die ätherische Lösung nach dem Entfärben durch Thierkohle mit viel Wasser gemischt; die nach längerer Zeit sich ausscheidende Krystallmasse wird in Alkohol bei etwa 60° gelöst, worauf sich bei längerem Stehen die Krystalle von Athamantin abscheiden.

---

[1]) Wackenroder, Archiv d. Pharm. [2] Bd. 37, S. 341. Schlatter, Annal. d. Pharm. Bd. 5, S. 201. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 16, S. 42; Bothe, Ebendas. Bd. 46, S. 371; Bd. 50, S. 381. Wagner, Ebendas. Bd. 61, S. 503.

[2]) Schnedermann und Winckler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 51, S. 315.

Digitized by Google

Das Athamantin wird durch trockne Destillation zersetzt unter Bildung von Valeriansäure. Beim Lösen in rauchender Salpetersäure bildet sich Trinitroathamantin, $C_{48}H_{27}(NO_4)_3O_{14}$, welches auf Zusatz von Wasser als gelbes Pulver abgeschieden wird. Chlorwasserstoffgas wird von Athamantin absorbirt; es entsteht eine in kaltem Aether unlösliche krystallinische Verbindung, $C_{48}H_{30}O_{14}.2HCl$, welche beim Stehen, sowie beim Erwärmen sich in Valeriansäure, Oreoselon und Salzsäure zerlegt:

$$\underbrace{C_{48}H_{30}O_{14}}_{\text{Athamantin}} + 2HCl = 2.\underbrace{C_{10}H_{10}O_4}_{\text{Valeriansäure}} + \underbrace{C_{28}H_{10}O_6}_{\text{Oreoselon}} + 2HCl$$

Dieselbe Zerlegung bewirkt Kali, nur geht das Oreoselon dadurch bei längerer Einwirkung in Oreoselin über. Barytwasser und Kalkmilch wirken wie Kali nur langsamer.

Das Oreoselon, $C_{28}H_{10}O_6$, bildet farblose, geschmack- und geruchlose blumenkohlartige Massen, es ist unlöslich in Wasser und schwer löslich in Weingeist und Aether; es schmilzt bei etwa 190° und ist dann nach dem Erkalten amorph, bei stärkerem Erhitzen wird es verkohlt. Oreoselon löst sich in Kalilauge mit gelber Farbe; beim Kochen damit wird es zersetzt.

Beim Kochen mit Salzsäure geht es durch Aufnahme der Elemente des Wassers in Oreoselin, $C_{28}H_{12}O_8$ oder $C_{14}H_6O_4$, über, welcher Körper sich auch direct aus Athamantin durch Kochen mit Salzsäure, sowie aus Peucedanin durch Kochen mit Kali erhalten lässt. Es ist ein in weissen glänzenden Nadeln krystallisirbarer Körper, der sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst; er ist auch in wässerigen Alkalien löslich und wird durch Säuren wieder gefällt; beim Erhitzen schmilzt er und wird bei gesteigerter Temperatur zersetzt.

Laserpitin.

Ein krystallisirbarer Bitterstoff [1]) aus der Wurzel von *Laserpitium latifolium*. Zusammensetzung: $C_{48}H_{36}O_{14}$. Es bildet farblose, geruchlose Prismen, die in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentinöl und fetten Oelen sind. Die alkoholische Lösung schmeckt bitter. Das Laserpitin wird durch Ausziehen der Wurzel mit 80procentigem Weingeist bei 60° erhalten; nach dem Abdampfen des Alkohols trennt sich die Masse in eine schwerere wässerige und eine leichtere harzige Lösung; aus letzterer scheidet sich beim längeren Stehen krystallinisch das Laserpitin ab, welches durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Das Laserpitin schmilzt bei 114°, bei höherer Temperatur verflüchtigt es sich unzersetzt. Es wird durch Erhitzen mit Kalihydrat zerlegt in einen alkoholartigen Körper, das Laserol, und in Angelicasäure:

$$\underbrace{C_{48}H_{36}O_{14}}_{\text{Laserpitin}} + 2HO = \underbrace{C_{28}H_{22}O_8}_{\text{Laserol}} + 2.\underbrace{C_{10}H_8O_4}_{\text{Angelicasäure}}$$

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 135, S. 236.

Digitized by Google

Aloïn)[1].

Als krystallisirbarer Bestandtheil der Barbadoes-Aloë von T. und H. Smith entdeckt, von Stenhouse untersucht; nach Rochleder's Angabe gehört es zu den Glucosiden und seine Zusammensetzung $= C_{34}H_{18}O_{14} + HO$.

Das Aloïn bildet schwefelgelbe krystallinische Körner von anfangs süsslichem, dann intensiv bitterem Geschmack, es löst sich wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser; in Weingeist, Aether und Essigäther ist es leicht löslich; bei 100⁰ verliert es 1 At. Krystallwasser.

Um Aloïn darzustellen, wird mit Sand zerriebene Barbadoes-Aloë mit kaltem Wasser ausgezogen und das Filtrat im Vacuum zum Syrup eingedampft, den man bei Abschluss der Luft einen Tag stehen lässt; die hierbei sich abscheidenden Krystallkörner werden zwischen Papier abgepresst und aus warmem Wasser von höchstens 65⁰ umkrystallisirt.

Aus *Aloë succotrina* wird Aloïn erhalten durch Eintragen derselben in kochendes Wasser, Ansäuren des Filtrats mit etwas Salzsäure und Verdunsten der vom Harz getrennten Lösung zum Syrup, aus welchem sich bei längerem Stehen Aloïn abscheidet. Oder man löst 1 Thl. Aloë in etwa 2 Thln. Wasser; nach Abscheiden des Harzes lässt man die klare Lösung verdunsten; das abgeschiedene körnige Aloïn wird durch Umkrystallisiren aus Wasser und aus Alkohol gereinigt.

Das Aloïn zersetzt sich beim längeren Erhitzen über 100⁰, rascher bei 150⁰, wobei es schmilzt und nach dem Erkalten ein sprödes Harz bildet. Auch durch längeres Kochen mit Wasser, Weingeist oder Aether wird das Aloïn zersetzt und unkrystallisirbar. Chlorgas zersetzt es in wässeriger Lösung, ein amorphes Substitutionsproduct bildend; wässeriges Brom bildet ein in gelben glänzenden Nadeln krystallisirendes Bromaloïn, $C_{34}H_{15}Br_3O_{14}$. Salpetersäure färbt es gelb und bildet beim Erhitzen Chrysamminsäure (s. unten). Durch Kochen mit verdünnter Säure bildet sich Zucker und ein Körper $C_{22}H_{10}O_6$, den Rochleder für identisch mit Rottlerin (s. S. 225) hält. Die Lösung von Aloïn in reinen oder kohlensauren Alkalien ist gelb, sie oxydirt sich an der Luft leicht und färbt sich dabei braun, beim Kochen an der Luft bildet sich ein braunes Harz. Die concentrirte wässerige Lösung von Aloïn wird durch Bleiessig gefällt, nicht durch Bleizucker, durch Quecksilber- oder Silbersalz.

---

[1]) Smith, Chem. Gazette 1851, S. 107; Jahresber. 1850, S. 545. Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 77, S. 208; Jahresber. 1850, S. 545. Groves, Pharm. Journ. Transact. Bd. 16, S. 128; Jahresber. 1856, S. 680. Rochleder, Wiener Akad. Ber. Bd. 47 [2] S. 119; Jahresber. 1863, S. 598. Orlowski, Jahresber. 1866, S. 625. Zeitschrift für analyt. Chem. Bd. 5, S. 309.

Digitized by Google

Chrysamminsäure.

Aloëtinsäure. Eine Nitrosäure, Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Aloïn und auf Chrysophansäure [1]). **Zusammensetzung:** $C_{14}H_2(NO_4)_2O_4$.

Die Chrysamminsäure bildet ein glänzendes goldgelbes Pulver von bitterm Geschmack; sie löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser; die Lösung ist nach der Concentration gelbroth oder purpurroth, sie löst sich leichter in Weingeist (in 70 bis 80 Thln. kaltem Alkohol) und in Aether, so wie in verdünnten Säuren und Salzlösungen.

Zur Darstellung von Chrysamminsäure wird 1 Thl. Aloë mit 8 Thln. Salpetersäure von 1,37 specifischem Gewicht vorsichtig erwärmt; nach Beendigung der ersten heftigen Reaction wird $^2/_3$ der Säure abdestillirt und der Rückstand wieder mit 3 bis 4 Thln. Säure versetzt, längere Zeit nahe zum Sieden erhitzt; durch Fällen mit Wasser, Abwaschen des Niederschlags mit Wasser (welches Aloëtinsäure, Pikrinsäure und Oxalsäure entfernt), Verwandlung in Kalisalz durch Neutralisiren mit Kalicarbonat, Abwaschen des Kalisalzes und Zersetzung desselben durch überschüssige Salpetersäure wird die reine Chrysamminsäure erhalten, welche dann gründelb erscheint, während Beimengungen von Aloëtinsäure und anderen Producten ihr eine mehr rothgelbe Farbe ertheilen.

Zur Reinigung kann die rohe Chrysamminsäure auch mit überschüssiger Kreide behandelt, und das beim Erkalten sich abscheidende Kalksalz aus schwachem Weingeist umkrystallisirt werden; durch Zersetzung des Salzes mit heisser Salpetersäure wird reine Chrysamminsäure erhalten.

Die Chrysamminsäure schmilzt beim langsamen Erhitzen und zersetzt sich dann; beim raschen Erhitzen verpufft sie lebhaft. Rauchende Salpetersäure verwandelt sie beim Erhitzen in Pikrinsäure, bei der Destillation mit Chlorkalk und Wasser sowie bei bei Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure entsteht Chlorpikrin. Concentrirte Schwefelsäure wirkt erst in der Hitze ein, es entsteht ein in Wasser unlöslicher violetter Körper, **Chryjodin**, $C_{56}H_8N_3O_{28}$.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich nach Zusatz von Wasser reine Chrysamminsäure als grünes Pulver ab; **Robiquet** hielt es für ein Zersetzungsproduct und nannte es Chrysammelid.

Schwefelammonium reducirt die Chrysamminsäure und bildet blaues

---

[1]) **Chevreul**, Annal. de chim. Bd. 73, S. 46. **Schunck**, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 39, S. 1; Bd. 65, S. 236. **Mulder**, Ebendas. Bd. 68, S. 339; Bd. 72, S. 289; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 42, S. 250; Bd. 48, S. 1. **Robiquet**, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 60, S. 295; Pharm. Centralbl. 1846, S. 868. **Boutin**, Arch. d. Pharm. Bd. 23, S. 294. Journ. f, prakt. Chem. Bd. 73, S. 446; Chem. Centralbl. 1863, S. 123. **Stenhouse** u. **Müller**, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 142, S. 86; Chem. Centralblatt 1867, S. 251.

Digitized by Google

Chrysindin-Ammoniak, $NH_4O \,.\, C_{28}H_4N_4O_{12}$; Kali scheidet daraus **Chrysindin** ab, $C_{28}H_5N_4O_{13}$.

Wässeriges Schwefelkalium bewirkt beim Sieden Reduction zu einer blauen Lösung von **Hydrochrysammid**, vielleicht $C_{14}H_6N_2O_6$, ein neutraler Körper, der in Nadeln krystallisirt, die einen kupferrothen Metallglanz haben, und sich nicht in Wasser, wenig in siedendem Alkohol lösen; auf Platinblech erhitzt verbrennt er ohne Detonation; vorsichtig erhitzt, verflüchtigt sich ein kleiner Theil in violetten Dämpfen. Hydrochrysammid bildet sich aus Chrysamminsäure auch bei Einwirkung von Zink und Säure, so wie von Jodwasserstoff oder Natriumamalgam.

Durch Erwärmen mit wässerigem Cyankalium wird Chrysamminsäure zu **Chrysocyaminsäure**, $C_{18}H_3N_3O_{12}$ (s. S. 239).

Schweflige Säure färbt die Lösung der Chrysamminsäure in Ammoniak zuerst blau, dann braun. Zinnchlorür färbt die Lösung der Säure violett, beim Erwärmen blau; bei Anwendung von überschüssigem Zinnsalz entsteht ein dunkelviolettes Pulver von hydroaloëtinsaurem Zinnoxyd; ihre Zusammensetzung soll $C_{14}H_4N_2O_{11}$ sein; beim Erhitzen mit Salpetersäure bildet sich wieder Chrysamminsäure.

Durch Kochen mit Kalilauge wird die Chrysamminsäurelösung braun; auf Zusatz von Säuren fällt **Chrysatinsäure**: $C_{12}H_5N_2O_{10}$ nach **Schunck**, $C_{24}H_6N_3O_{15}$ nach **Mulder**. Diese Säure ist etwas in Wasser löslich, durch Zusatz von Mineralsäuren wird sie aus der Lösung abgeschieden; sie bildet mit den reinen und erdigen Alkalien in Wasser lösliche Salze, welche durch Silber- und Bleisalze gefällt werden.

Trocknes oder wässeriges Ammoniak verbindet sich mit Chrysamminsäure unter Abscheidung von Wasser und Bildung von **Chrysammid**, $C_{14}H(NO_4)_2O_2 \,.\, H_2N$; das Amid krystallisirt aus der dunkelrothen Lösung in röthlichbraunen, in reflectirtem Licht metallisch schimmernden Nadeln.

Salzsäure und Salpetersäure zerlegen das Amid unter Abscheidung von Chrysamminsäure; verdünnte Säuren verwandeln es beim Kochen in **Chrysamminaminsäure** oder **Chrysammidinsäure**: $C_{14}H_5N_3O_{12}$ oder $HO \,.\, C_{14}H(NO_4)_2(NH_2)O_3$. Diese Säure bildet nach dem Trocknen dunkelgelbgrüne Nadeln, die sich mit dunkelrother Farbe in Wasser lösen; beim Kochen der Lösung mit Alkalien bildet sich Chrysamminsäure und Ammoniak; beim Kochen mit verdünnten Säuren soll ein Körper, $C_{14}HN_2O_{11}$, entstehen, den **Robiquet Chrysammalid** oder **Chrysammelid** nennt.

Der **chrysammidinsaure Baryt**, $BaO \,.\, C_{14}H_4N_3O_{11}$, ist ein rother krystallinischer Niederschlag.

Die Chrysamminsäure verbindet sich mit den Basen und zersetzt die kohlensauren und essigsauren Salze, zuweilen selbst Chloride und Sulfate; die Salze haben die **Zusammensetzung** $MO \,.\, C_{14}H(NO_4)_2O_3$; sie sind gefärbt und meistens schwerlöslich in Wasser, die meisten krystallisiren in Nadeln oder Schüppchen, welche goldgrünen Metallglanz zeigen; sie verlieren ihr Krystallwasser bei 120° bis 150°; beim raschen Erhitzen

Digitized by Google

verpuffen sie oft. Die optischen Eigenschaften dieser Salze sind von Brewster und Haidinger untersucht.

Chrysamminsaures Kali: $KO.C_{14}HN_2O_{11} + 3HO$. Durch Zusammenreiben der Säure mit kohlensaurem Kali und Lösen in heissem Wasser, oder durch Kochen der Säure mit essigsaurem Kali dargestellt. Das Salz bildet goldgrüne Blättchen, oder wenn durch rasches Erkalten abgeschieden ein carminrothes unter dem Mikroskop krystallinisches Pulver; es löst sich in 1250 Thln. kaltem, leichter in heissem Wasser mit rother Farbe; bei 120° getrocknet, ist das Salz wasserfrei, stärker erhitzt verpufft es. Das Salz haftet auf einer Glasschicht durch Druck leicht an und zeigt dann, so wie in den Krystallen bei durchfallendem und bei auffallendem Licht, einen merkwürdigen Dichroismus; bei durchfallendem Licht erscheint die Farbe, in der Richtung des Strichs polarisirt, fleischroth bis blutroth, senkrecht auf den Strich carminroth bis carmoisinroth; bei auffallendem Licht, in der Richtung des Strichs polarisirt, zeigt es sich stahlgrau ins Violett oder bei grösserem Einfallswinkel violett bis dunkelindigoblau; senkrecht auf den Strich erscheint die Farbe messinggelb, bei grösserm Einfallswinkel metallisch grün bis stahlblau.

Chrysamminsaures Natron, $NaO.C_{14}HN_2O_{11} + 3HO$, wird wie das Kalisalz dargestellt, es ist diesem ganz ähnlich und auch ebenso schwerlöslich.

Chrysamminsaurer Baryt, $BaO.C_{14}HN_2O_{11} + 5HO$, wird durch Zersetzung von gelöstem Chlorbarium mit dem in heissem Wasser gelösten Kalisalz dargestellt. Es ist ein purpurrothes, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes, in Wasser unlösliches Pulver.

Chrysamminsaurer Kalk, $CaO.C_{14}HN_2O_{11} + 6HO$, wird wie das Barytsalz dargestellt und ist ein dunkelrothes Pulver, wenig löslich in Wasser, leichter in siedendem Alkohol; es krystallisirt aus dieser Lösung in rothen Nadeln.

Chrysamminsaure Magnesia, $MgO.C_{14}HN_2O_{11} + 6HO$, ist ein hellrothes in Wasser lösliches Salz.

Das Manganoxydulsalz. $MnO.C_{14}HN_2O_{11} + 5HO$, bildet goldglänzende in durchfallendem Licht schön rothe Schuppen, es ist in Wasser und schwachem Weingeist löslich. Das Eisenoxydulsalz ist ein dunkelviolettes lösliches Salz. Das Zinksalz ist purpurroth, krystallinisch und schwer löslich.

Chrysamminsaures Bleioxyd, $PbO.C_{14}HN_2O_{11} + 5HO$, aus der freien Säure und Bleizucker dargestellt, ist ein ziegelrothes unlösliches Salz. Bei Zersetzung von Bleizucker durch zugesetztes chrysamminsaures Kali bildet sich ein dunkelrother Niederschlag von einem basischen Salze: $PbO.C_{14}HN_2O_{11} + PbO.HO$

Chrysamminsaures Kupferoxyd, $CuO.C_{14}HN_2O_{11} + 4HO$, wird durch Zersetzung von Kupfervitriol mittelst des Kalisalzes als dunkelrothes Pulver erhalten; aus heissem Wasser krystallisirt es in dunkelpurpurrothen goldglänzenden Nadeln.

Digitized by Google

Chrysamminsaures Silberoxyd bildet dunkelviolette, in Wasser wenig lösliche Krystallnadeln.

Chrysamminsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O . C_{14}HN_2O_{11}$, bildet sich beim Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl; es bildet blassrothe oder gelbe Krystalle, die sich nur wenig in Aether lösen.

Die Chrysamminsäure färbt Seide und Wolle schön und dauerhaft, je nach der Beize corinthviolett oder blau.

Chrysocyaminsäure [1]. Das Product der Einwirkung von Cyankalium auf Chrysamminsäure ist $C_{18}H_3N_3O_{12} + 3HO$. Es wird erhalten, wenn man Chrysamminsäure mit 2 Thln. Cyankalium und 12 bis 15 Thln. Wasser erwärmt; hierbei entwickelt sich Ammoniak und nach einigen Stunden scheidet sich chrysocyaminsaures Kali aus:

$$\underbrace{C_{14}H_2N_2O_{12}}_{\text{Chrysamminsäure}} + 3C_2NH + 4HO = \underbrace{C_{18}H_3N_3O_{12}}_{\text{Chrysocyaminsäure}} + 2NH_3 + C_2O_4$$

Das Kalisalz wird durch Auflösen in heissem Wasser und Ausfällen mit kohlensaurem Kali, endlich durch Umkrystallisiren gereinigt; durch Auflösen in verdünnter Salpetersäure wird die reine Chrysocyaminsäure daraus abgeschieden; sie zeigt trocken Metallglanz, ist unlöslich in Wasser und löslich in Alkohol; bei 120° verliert sie 3 At. Wasser, beim Erhitzen verpufft sie. Chrysocyaminsäure ist eine einbasische Säure, die Salze sind $MO . C_{18}H_2N_3O_{11}$; die Salze der Alkalien sind krystallisirbar und in Wasser löslich; die meisten Metallsalze sind unlöslich in Wasser und werden durch doppelte Zersetzung als dunkelrothe krystallinische Niederschläge erhalten. Die Salze verpuffen beim Erhitzen lebhaft wie Schiesspulver.

Das **Kalisalz**, $KO . C_{18}H_2N_3O_{11} + 3HO$, ist ein dunkles, nach dem Trocknen rothbraunes, krystallinisches Pulver, zerrieben metallglänzend, es löst sich in Wasser mit intensiv dunkelvioletter Farbe; es verliert bei 120° alles Wasser.

Das **Ammoniumsalz**, $NH_4O . C_{18}H_2N_3O_{11}$, durch Zersetzung des Kalisalzes mit Salmiak erhalten, bildet dunkelgrüne Nadeln, schwieriger löslich und leichter krystallisirbar als das Kalisalz.

Chrysocyaminsaurer Baryt, $BaO . C_{18}H_2N_3O_{11}$, durch Fällen des Ammoniaksalzes erhalten, ist ein rothbraunes, beim Reiben metallischglänzendes Pulver, welches sich ein wenig in reinem, nicht in salzhaltendem Wasser löst.

Das **Kalksalz**, $CaO . C_{18}H_2N_3O_{11}$, wird wie das Barytsalz dargestellt und verhält sich wie dieses.

Das **Bleisalz** wird durch Fällen als voluminöser rother, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten.

Chrysocyaminsaures Silberoxyd, $AgO . C_{18}H_2N_3O_{11}$, wird durch doppelte Zersetzung aus dem Kalisalz erhalten, als rothbrauner, nach dem Trocknen dunkelroth messingglänzender Niederschlag erhalten.

[1] Finckh, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 134, S. 229.

Digitized by Google

Pikrotoxin.

Cocculin. Von Boullay[1]) zuerst in den Samen von *Menispermum Cocculus*, den Kockelskörnern, entdeckt. — Zusammensetzung nach Oppermann $C_{20}H_{12}O_8$ und danach isomer mit Cantharidin; nach Pellétier und Couërbe und nach Barth $C_{24}H_{14}O_{10}$.

Pikrotoxin krystallisirt in weissen glänzenden geruchlosen Nadeln von intensiv bitterem Geschmack; es löst sich in etwa 160 Thln. kaltem, leichter in siedendem Wasser; ist wenig löslich in kaltem Aether, leicht in siedendem Weingeist, es löst sich auch in heissen fetten Oelen, sein Rotationsvermögen $[\alpha] = 28,1$.

Um das Pikrotoxin darzustellen, werden die gepulverten Kockelskörner mit Wasser oder Weingeist ausgezogen, die Lösung wird verdampft, der Rückstand mit Wasser ausgekocht, das Filtrat mit Bleizucker versetzt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, nach dem Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit krystallisirt Pikrotoxin, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen rein erhalten wird.

Das Pikrotoxin ist nicht flüchtig; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Wasser aufgenommen, das hierbei entstehende Product verbindet sich mit Baryt zu einer amorphen, in Wasser und Alkohol löslichen Verbindung, die nach der Zeit des Kochens $BaO . C_{24}H_{19}O_{15}$ oder $BaO . C_{24}H_{17}O_{13}$ ist.

Brom zersetzt das Pikrotoxin und bildet unter Abscheidung von Bromwasserstoff Dibrompikrotoxin, $C_{24}H_{12}Br_2O_{10}$, eine weisse aus Alkohol schwierig krystallisirende Verbindung.

Mit Jodwasserstoff und Phosphor wird Pikrotoxin zersetzt.

Salpeterschwefelsäure bildet Nitropikrotoxin, $C_{24}H_{13}(NO_4)O_{10}$, eine aus Alkohol in Nadeln krystallisirende Masse, welche sich schon beim Sieden der Lösung zersetzt. Beim fortgesetzten Kochen mit Salpetersäure bildet sich Oxalsäure. Chromsaures Kali und Schwefelsäure färbt Pikrotoxin braun; mit salpetersaurem Kali und Schwefelsäure gemengt wird es auf Zusatz von starker Kalilauge rothgelb, doch schwindet die Farbe nach einiger Zeit.

Pikrotoxin reducirt die alkalische Kupferlösung. Mit Aetzkalk erhitzt wird es zersetzt.

Es löst sich in wässerigen Alkalien in reichlicher Menge; Säuren scheiden es wieder unverändert ab. Beim Kochen mit Wasser und Bleioxyd löst es dieses in reichlicher Menge, die Verbindung ist nicht krystallisirbar.

---

[1]) Boullay, Annal. de chim. Bd. 80, S. 209. Merck, Neues Trommsd. Journ. Bd. 20, 1, S. 134. Pellétier und Couërbe, Annal. d. Pharm. Bd. 10, S. 183. Oppermann, Magazin d. Pharm. Bd. 35, S. 237. Barth, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 91, S. 155.

Digitized by Google

Das Pikrotoxin ist äusserst giftig und erregt in geringer Menge Schwindel. Die Kockelskörner sollen mitunter benutzt werden, um das Bier berauschend zu machen; um es in diesem Fall nachzuweisen, muss das Pikrotoxin in Substanz daraus abgeschieden werden; durch Ansäuern des Biers mit Wasser, Schütteln mit Aether und Verdampfen der ätherischen Lösung wird Pikrotoxin erhalten, und durch seine Krystallform, den Geschmack, sowie durch die Unlöslichkeit in Säuren und Löslichkeit in Alkalien und durch seine Wirkung auf alkalische Kupferlösung erkannt [1]).

Columbin [2]).

Columbobitter. Der Bitterstoff der Columbowurzel (von *Menispermum palmatum*), von Wittstock entdeckt; findet sich in den Zellen der Wurzel in Krystallen. Zusammensetzung: $C_{42}H_{22}O_{14}$. Das Columbin bildet farb- und geruchlose Krystallnadeln, die sehr bitter schmecken, in Wasser unlöslich, in kaltem Weingeist und Aether schwer löslich sind; sie lösen sich in 30 bis 40 Thln. kochendem Weingeist; in ähnlichem Verhältniss in Essigsäure von 1,040 specif. Gewicht.

Zur Darstellung von Columbin wird das weingeistige Extract der Wurzel nach dem Abdampfen mit Wasser behandelt und die wässerige Lösung wiederholt mit Aether geschüttelt; das beim Verdampfen des Aethers zurückbleibende unreine Columbin wird mit kaltem Aether abgewaschen und dann aus Aether oder Weingeist umkrystallisirt.

Columbin schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich bei hoher Temperatur; Schwefelsäure färbt es roth, es löst sich in wässerigen Alkalien ohne sich damit zu verbinden; durch concentrirte Kalilösung wird es in humusartige Körper verwandelt.

Das Columbin scheint auf den thierischen Organismus sehr heftig einzuwirken.

Antiarin.

Der wirksame Bestandtheil des Pfeilgiftes der Javanesen aus dem Saft des Upasbaumes (*Upas antiar*). Zusammensetzung: $C_{28}H_{20}O_{10} + 4HO$. Das Antiarin bildet farb- und geruchlose Krystallblättchen, welche sich in 250 Thln. Wasser von 22° und in 27 Thln. kochendem Wasser, sowie in 70 Thln. Alkohol und 2800 Thln. Aether von 22° lösen; die Krystalle verlieren beim Erhitzen das Krystallwasser, das trockne Antiarin schmilzt dann bei 22°.

Die durch Auskochen des Pfeilgiftes mit Alkohol erhaltene Lösung setzt beim Erkalten verschiedene fremde Stoffe ab, wird das Filtrat ver-

---

[1]) Vergl. Langley, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 90, S. 333; Jahresber. 1862, S. 628. Schmidt, Ebendas. S. 629; Journ. für prakt. Chem. Bd. 87, S. 344.

[2]) Wittstock, Berzelius' Jahresber. Bd. 11, S. 288. Buchner, Buchner's Repert. Bd. 37, S. 418. Lebourdais, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 67, S. 251. Boedecker, Ebend. Bd. 69, S. 47.

Digitized by Google

dampft und das Extract mit Wasser ausgekocht, so krystallisirt Antiarin (nach Mulder 3,5 Proc. des trocknen Saftes).

Das Antiarin wird durch trockne Destillation zersetzt; es löst sich in wässerigen Säuren und Alkalien leichter als in Wasser. Nach einer neuen Untersuchung von de Vry und Ludwig ist Antiarin ein Glucosid, das beim Kochen mit Säure in Zucker und ein gelbes Harz zerfällt [1]).

In das Blut gebracht wirkt Antiarin schon in kleinen Dosen tödtlich; seine giftige Wirkung soll durch Zusatz von etwas Zucker, welches die Löslichkeit vermehrt, erhöht werden [2]).

Antiarharz scheidet sich beim Erkalten des heissen weingeistigen Auszuges von Upasgift aus als weisses geruchloses amorphes Harz; es ist nicht giftig, löst sich in 44 Thln. kochendem Weingeist und in 1,5 Thln. Aether, in Wasser ist es unlöslich, bei 60° schmilzt es.

De Vry und Ludwig erhielten aus dem Milchsafte durch Ausziehen mit Steinöl ein krystallisirtes weisses seidenglänzendes Harz [3]).

Quassiin.

Quassiabitter. Der Bitterstoff des Holzes von *Quassia amara* und *Q. excelsior* [4]). Zusammensetzung: $C_{20}H_{12}O_6$. Das Quassiin krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der mit Wasser versetzten Lösung in Aether und Weingeist in weissen glänzenden Prismen, die geruchlos und luftbeständig und von äusserst bitterem Geschmack sind, sie lösen sich in Wasser ziemlich schwierig, wenig in Aether, leicht besonders in heissem Alkohol.

Dem wässerigen Quassienextract entzieht absoluter Alkohol Quassiin neben Harz und Farbstoff, durch Mischen mit überschüssigem Aether werden die fremden Stoffe meist abgeschieden; durch Verdampfen der filtrirten Lösung, wiederholtes Behandeln des Rückstandes mit Alkohol und Aether und Verdampfen der klaren Lösung wird reines Quassiin erhalten. Das Quassiin ist schmelzbar und bildet nach dem Erkalten eine spröde durchsichtige Masse, beim stärkeren Erhitzen wird es zersetzt, beim Kochen mit Salpetersäure giebt es Oxalsäure.

Physalin.

Der Bitterstoff von *Physalis Alkekengi* [5]). Zusammensetzung: $C_{28}H_{16}O_{10}$. Ein weisses oder gelbliches trocknes Pulver von bitterem

---

[1]) Chem. Centralblatt 1868, S. 144. — [2]) Pellétier et Caventou, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 26, S. 57. Mulder, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 15, S. 422.
[3]) Chem. Centralbl. 1868 S. 144. — [4]) Winckler, Buchn. Repert. Bd. 54, S. 85; Bd. 65, S. 74. Wiggers, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 21, S. 40. — [5]) Dessaignes u. Chautard, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 55, S. 323.

Digitized by Google

Geschmack, welches sich wenig in Wasser und Aether, leicht in Weingeist und in Chloroform löst.

Das Physalin wird den Blättern von *Physalis Alkekengi* durch Wasser entzogen, beim Schütteln des wässerigen Auszuges mit Chloroform und Verdampfen desselben bleibt es zurück.

Es wird bei 180° bis 190° weich, bei hoher Temperatur verkohlt es; es löst sich wenig in wässerigen Säuren, leicht in Ammoniak; beim Abdampfen der Lösung bleibt es unverändert zurück.

Absynthiïn[1]).

Wermuthbitter. Der Bitterstoff des Wermuthkrauts ist von Mein, von Luck und von Kromayer untersucht; die von ihnen erhaltenen Resultate stimmen so wenig, dass Luck die Zusammensetzung $C_{40}H_{28}O_{12}$ giebt, Kromayer $C_{40}H_{29}O_{9}$. Ersterer erhielt es als gelbe Harztropfen, die nach längerer Zeit krystallinisch werden; nach Kromayer scheidet es sich beim Verdunsten der weingeistigen Lösung in Oeltropfen ab, die zu harten undeutlich krystallinischen Massen erstarren. Es löst sich in heissem Wasser nur wenig, schmilzt aber darin, es löst sich leicht in Weingeist und Aether.

Das Wermuthbitter lässt sich aus dem ausgepressten Safte oder dem Decoct der frischen Pflanze, sowie aus der wässerigen Abkochung oder der weingeistigen Tinctur des getrockneten Krauts darstellen; es lässt sich durch Thierkohle abscheiden, oder durch Galläpfelaufguss fällen. Oder man fällt die fremden Bestandtheile mittelst Bleizucker und scheidet aus dem Filtrat das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoffgas. Das Absynthiïn wird beim Erhitzen zersetzt, es löst sich in Kalilauge wie in wässerigem Ammoniak; Gerbsäure fällt es aus der Lösung in schwachem Weingeist, der amorphe Niederschlag soll $3\,C_{40}H_{2}O_{28} . C_{54}H_{22}O_{34} + 11\,HO$ sein.

Elaterin.

Elatin. Momordicin[2]). Bitterstoff aus Elaterium, dem Extract aus dem Saft der frischen Früchte von Eselskürbis (*Momordica Elaterium*). Nach Zwenger, $C_{40}H_{28}O_{10}$. Das Elaterin krystallisirt in farblosen glänzenden Tafeln oder Nadeln, es ist geruchlos, hat einen bitteren styptischen Geschmack, ist nicht löslich in Wasser, es löst sich in 5 Thln. kaltem oder 2 Thln. siedendem Alkohol oder in 118 Thln. Aether, es ist auch in flüchtigen und fetten Oelen löslich. Das Elaterin wird aus dem Elaterium durch Ausziehen des in Wasser unlöslichen Theils mit kochendem Alkohol, Ein-

---

[1]) Mein, Annal. d. Pharm. Bd. 8, S. 61. Luck, Ebendas. Bd. 54, S. 112; Bd. 78, S. 87; Kromayer, Archiv d. Pharm. [2] Bd. 108, S. 129; Jahresber. 1861, S. 745. — [2]) Morries, Buchn. Repert. Bd. 39, S. 134. Marquart, Ebendas. Bd. 46, S. 8. Golding-Bird, Ebendas. Bd. 73, S. 222. Zwenger, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 43, S. 359.

Digitized by Google

dampfen des Filtrats auf die Hälfte, Fällen mit Wasser, Abwaschen mit Aether und Umkrystallisiren erhalten.

Das Elaterin schmilzt bei 200°, bei höherer Temperatur verflüchtigt es sich in stechend riechenden Dämpfen; concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe, rauchende Salpetersäure soll es ohne Zersetzung lösen. Es löst sich nicht in wässerigen Säuren oder Alkalien.

Elaterin bildet den wirksamen Bestandtheil des Elateriums, es bewirkt in Gaben von $^1/_{16}$ bis $^1/_{12}$ Gran heftiges Brechen und Purgiren, Gaben von $^1/_4$ Gran tödteten Hunde in ein bis zwei Tagen.

Erythrocentaurin.

Eine krystallisirbare Substanz aus *Erythraea Centaurium* [1]). Zusammensetzung: $C_{54}H_{24}O_{16}$. Das Erythrocentaurin bildet grosse, geschmack- und geruchlose Krystalle; es löst sich in 35 Thln. kochendem oder 1630 Thln. kaltem Wasser; bei 15° löst es sich in 48 Thln. Alkohol, 245 Thln. Aether oder 13$^1/_2$ Thln. Chloroform, es löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff und Benzol. Es schmilzt bei 136° und erstarrt krystallinisch. Das Erythrocentaurin wird durch Ausziehen des wässerigen Extracts mit Weingeist und Lösen des beim Verdampfen bleibenden Rückstandes in Aether erhalten; beim Verdunsten bilden sich Krystalle, die durch Behandeln mit Aether und Thierkohle entfärbt werden. Die farblosen Krystalle färben sich am Licht roth, beim Erhitzen auf 130° werden sie wieder farblos. Das Erythrocentaurin löst sich ohne Zersetzung in Vitriolöl oder Salzsäure; auch Salpetersäure und Chromsäure wirken nicht zersetzend.

Olivil.

Ein Bestandtheil des Olivenbaumgummi, von Pellétier [2]) entdeckt. Zusammensetzung: $C_{28}H_{18}O_{10} + 2HO$.

Das Olivil krystallisirt aus Wasser in wasserhaltenden Krystallen die bei 100° alles Wasser verlieren; aus absolutem Weingeist krystallisirt sogleich wasserfreies Olivil, $C_{28}H_{18}O_{10}$; es ist farb- und geruchlos, schmeckt bitterlich süss; es löst sich in 32 Thln. kochendem Wasser, leichter in Holzgeist, Alkohol und in concentrirter Essigsäure, weniger leicht in Aether. Das trockne Olivil schmilzt bei 120°, mit wenig Wasser erhitzt schmilzt es bei 70°.

Das Olivil wird aus dem Olivenbaumgummi, nachdem dieses zuerst mit Aether ausgewaschen ist, mit heissem Alkohol ausgezogen, die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der mit kaltem Alkohol abgewaschen und dann aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird.

Das Olivil wird bei der trocknen Destillation zersetzt; es wird durch

---

1) Mehu, Journ. de pharm. [4] Bd. 3, S. 265; Jahresber. 1866, S. 677.

2) Pellétier, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 3, S. 105; Bd. 51, S. 196. Sobrero, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 54, S. 67.

Digitized by Google

Salpetersäure, Chromsäure und Bleihyperoxyd oxydirt; es reducirt Gold- und Silbersalze, durch concentrirte Schwefelsäure wird es in ein rothes Pulver, Olivirutin, verwandelt, dessen Zusammensetzung nahe der Formel $C_{28}H_{16}O_8$ entspricht, das sich in Weingeist, aber nicht in Wasser löst.

Das Olivil löst sich in verdünnter Säure ohne Zersetzung; es löst sich leicht in wässerigen Alkalien, durch Bleizucker und Bleiessig werden aus der wässerigen Lösung von Olivil Verbindungen gefällt, welche auf $C_{28}H_{18}O_{10}$ 2 oder 3 At. PbO enthalten.

Lactucin.

Der Bitterstoff des Lactucariums [1]), des eingetrockneten Milchsaftes verschiedener Lactucaarten, besonders von *L. virosa L. elongata* und *L. sativa.* Zusammensetzung: $C_{22}H_{14}O_8$. Lactucin krystallisirt in weissen glänzenden Schüppchen, die stark bitter schmecken, sich in heissem Wasser ziemlich leicht, reichlicher in Weingeist, nicht in Aether lösen.

Zur Darstellung von Lactucin wird Lactucarium mit Weingeist und etwas Essig oder mit Wasser digerirt, die Lösung wird mit Bleizucker versetzt und aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff abgeschieden; beim Verdampfen der Lösung krystallisirt unreines Lactucin, welches durch Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird.

Lactucin wird durch Erhitzen zersetzt, Säuren zerlegen es erst bei höherer Temperatur, es reducirt die alkalische Kupferlösung und salpetersaures Silber bei Zusatz von Natronlauge; es scheint jedoch kein Glucosid zu sein. Wässerige Alkalien färben sich damit beim Erhitzen.

Lactucopikrin [2]) nennt Kromeyer eine in Lactucarium enthaltene bittere braune amorphe Masse, die in Aether unlöslich, in Wasser und Weingeist leicht löslich ist und sich dadurch von Lactucin trennen läst.

Lactucasäure nennt Ludwig [2]) einen Bestandtheil des Lactucarium, eine amorphe Masse von bitterem Geschmack, leicht löslich in Wasser und Weingeist. Sie reducirt die alkalische Kupferlösung und die ammoniakalische Silberlösung.

Lactucerin [3]) (Lactucon von Lenoir). Zusammensetzung: $C_{40}H_{32}O_3$ (?) scheidet sich beim Auskochen von Lactucarium mit Weingeist beim Erkalten des Filtrats ab. Sie bildet farblose geschmack- und geruchlose feine Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Weingeist, Aether, ätherischen und fetten Oelen löslich sind, über 150° schmelzen, beim stärkeren Erhitzen sich zersetzen.

---

[1]) Walz, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 32, S. 85. Aubergier, Ebendas. Bd. 44, S. 299. Ludwig u. Kromeyer, Archiv d. Pharm. Bd. 50, S. 1 u. S. 129; Bd. 105, S. 3; Bd. 111, S. 1; Chem. Centralbl. 1863, S. 30. — [2]) S. Liter. bei Lactucin. — [3]) Lenoir, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 60, S. 83.

Digitized by Google

Hopfenbitter.

Payer[1]) nannte den Bitterstoff des Hopfens Lupulit, Lermer[2]) stellte ihn zuerst rein dar und bezeichnet ihn als Hopfenbittersäure. Dieser Körper krystallisirt für sich in glänzenden spröden Krystallen, die wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser geschmacklos erscheinen; mit Weingeist befeuchtet schmecken sie stark und rein bitter. Sie lösen sich leicht in Weingeist, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Terpentinöl.

Zur Darstellung des Hopfenbitters wird das ätherische Extract des Hopfens mit Alkohol ausgezogen, die Lösung verdampft, der Rückstand mit Aether behandelt und dann mit wässeriger Kalilösung geschüttelt, und die letztere Lösung mit schwefelsaurem Kupfer gefällt, der Niederschlag in Aether gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt, giebt beim Verdampfen reines Hopfenbitter.

Dieser Bitterstoff wird an der Luft leicht gelb und weich. Das gut krystallisirende Kupfersalz entspricht der Formel $CuO . C_{32}H_{23}O_7$; die Zusammensetzung der freien Säure konnte wegen ihrer Veränderlichkeit nicht ermittelt werden.

Marrubin.

Der Bitterstoff von *Marrubium vulgare*. Marrubin krystallisirt in farblosen Nadeln oder Blättchen, die sehr bitter schmecken, und sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether lösen, und über 160° zu einem farblosen Oel schmelzen, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Zur Darstellung von Marrubin wird das wässerige zur Syrupsdicke eingedampfte Extract von Marrubium mit Alkohol behandelt, die Lösung mit Kochsalz versetzt und mit Aether geschüttelt, bei dessen Verdunsten das Marrubin krystallisirt.

Es wird durch Erhitzen für sich zersetzt; beim Erhitzen mit verdünnten Säuren oder wässerigen Alkalien wird es nicht zersetzt [3]).

Cascarillbitter.

Das Bitter der Cascarillrinde [4]). Es krystallisirt in farblosen bitterschmeckenden Nadeln, löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether.

---

[1]) Journ. de Pharm. Bd. 8, S. 216. — [2]) Dingler's polyt. Journ. Bd. 169, S. 54; Chem. Centralbl. 1863, S. 775.

[3]) Harms, Arch. d. Pharm. Bd. 83, S. 144; Bd. 116, S. 141; Chem. Centralbl. 1864, S. 304. Kromayer, Arch. d. Pharm. Bd. 108, S. 257; Chem. Centralbl. 1862, S. 58. — [4]) Duval, Journ. de pharm. [2] Bd. 8, S. 95.

Digitized by Google

Das Cascarillbitter wird aus dem wässerigen Auszug der Rinde, nachdem dieser mit Bleisalz versetzt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff gefällt ist, durch Eindampfen erhalten; die unreinen Krystalle werden nach dem Abwaschen mit kaltem durch Lösen in heissem Alkohol umkrystallisirt.

Das Cascarillbitter ist nicht unzersetzt flüchtig; es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother, in concentrirter Salzsäure mit violetter Farbe.

Arnicin.

Bitterstoff der Blumen und Wurzeln von *Arnica montana*[1]). Zusammensetzung nach Walz: $C_{40}H_{30}O_8$. Eine gelbe amorphe Masse, die sich wenig in Wasser, leichter in Weingeist und Aether löst.

Arnicin wird aus den Wurzeln oder Blumen durch Ausziehen mit Weingeist oder Aether, Abdampfen des Filtrats und Behandeln des Rückstandes mit nicht zu starkem Weingeist erhalten, wobei sich nur Arnicin löst.

Es ist sehr fraglich, ob das so erhaltene Arnicin eine reine Substanz oder ein Gemenge ist. Pavesi[2]) beschreibt als Arnicin ein gelbes weiches ekelhaft bitteres Harz.

Asclepion.

Bestandtheil des Milchsaftes von *Asclepias syriaca*[3]). Zusammensetzung: $C_{40}H_{34}O_6$. Diese Substanz bildet geschmack- und geruchlose krystallinische Massen, sie löst sich nicht in Wasser oder Weingeist, leicht in Aether, weniger in flüchtigen Oelen. Asclepion schmilzt bei 104^0 und zersetzt sich bei höherer Temperatur; durch concentrirte Kalilauge wird es selbst in der Hitze nicht verändert.

Man erhält das Asclepion aus dem Coagulum, welches sich beim Erwärmen des Milchsaftes von *Asclepias syriaca* abscheidet, durch Ausziehen mit Aether und Verdunsten der Lösung.

Asclepin.

Asclepiadin nennt Feneulle[4]) den brechenerregenden Stoff aus der Wurzel von *Asclepias Vincetoxicum*, der Giftwurz. Er erhielt es als gelbliche amorphe, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Masse. Zu

[1]) Walz, Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. 13, S. 175; Bd. 15, S. 329.

[2]) Wittstein's pharm. Vierteljahresschr. Bd. 9, S. 290. — [3]) List, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 69, S. 125. — [4]) Journ. de Pharm. [2] Bd. 11, S. 304.

Digitized by Google

seiner Darstellung wurde die wässerige Abkochung der Wurzel mit Bleisalz ausgefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und eingedampft; der in Weingeist lösliche Theil dieses Extractes soll dann mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und die saure Lösung mit Magnesia digerirt werden, um endlich durch absoluten Alkohol das Asclepin von Magnesiasulfat zu trennen.

Das Asclepin wird durch Erhitzen zersetzt, Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure.

Caïlcedrin.

Der Bitterstoff der Caïlcedrarinde [1]) von *Swietenia senegalensis*. Es ist ein gelbliches sprödes Harz von unerträglich bitterm Geschmack, es löst sich wenig in siedendem Wasser, doch ist die Lösung schillernd; es löst sich leicht in Weingeist, Aether und Chloroform; aus der weingeistigen Lösung wird es durch Wasser gefällt.

Das Caïlcedrin wird aus dem mit heissem Wasser dargestellten Extract der Rinde durch Ausziehen mit Weingeist dargestellt; die Lösung wird mit Bleiessig gefällt und das Filtrat nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Schwefelwasserstoff behandelt; die klare Lösung wird dann zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser gemengt und mit Chloroform geschüttelt, welches das Caïlcedrin löst, und beim Abdampfen zurücklässt.

Limonin.

Ein in den Kernen der Apfelsinen und Citronen enthaltener Bitterstoff [2]); nach Schmidt $C_{42}H_{25}O_{13}$, nach Weltzien $C_{44}H_{26}O_{14}$.

Ein weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, von stark bitterem Geschmack, es löst sich wenig in Wasser und in Aether, leicht in Weingeist oder Essigsäure, es schmilzt bei 244°, die amorphe Masse lässt sich aus Essigsäure wieder krystallisirt erhalten. Limonin wird durch Ausziehen der zerstossenen Kerne mit kaltem Weingeist erhalten und scheidet sich beim Stehen der Tinctur ab.

Es wird durch Erhitzen zersetzt, es löst sich in Schwefelsäure und Salpetersäure ohne Zersetzung und wird durch Chromsäure auch in der Wärme nicht verändert; es löst sich in Kalilauge, die weingeistige Lösung wird durch Gerbsäure und Pikrinsäure gefällt.

Hesperidin.

Mit diesem Namen sind verschiedene Substanzen der unreifen Pome-

---

[1]) Caventou, Buchner's Repert. [3] Bd. 4, S. 397. — [2]) Bernays, Buchn. Repert. Bd. 71, S. 306. K. Schmidt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 51, S. 338.

Digitized by Google

ranzen bezeichnet. Lebreton[1]) stellt aus dem weissen schwammigen Theil der Pomeranzen und Citronen eine weisse, krystallinische geruchlose und geschmacklose oder wenig bitter schmeckende Substanz dar, welche sich in 60 Thln. kochendem Wasser, leichter in siedendem Weingeist, nicht in Aether löst, sie löst sich leicht in wässerigen Alkalien.

Widnmann[2]) bezeichnet als Hesperidin eine aus unreifen Pomeranzen dargestellte weisse krystallinische Substanz, welche süsslich schmeckt, sich in 10 Thln. kochendem Wasser, schwieriger in Weingeist und gar nicht in Aether löst.

Pikrolichenin.

Ein in *Variolaria amara* enthaltener Bitterstoff[3]). Zusammensetzung: $C_{24}H_{20}O_{12}$. Pikrolichenin bildet farblose glänzende Krystalle, die geruchlos sind aber stark bitter schmecken; es löst sich wenig selbst in kochendem Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff, Essigsäure, flüchtigen und fetten Oelen. Um es darzustellen, digerirt man die Flechte mit Weingeist und dampft das Filtrat zum Syrup ein, bei längerem Stehen scheidet sich dann Pikrolichenin krystallisirt ab; durch Umkrystallisiren aus Weingeist wird es gereinigt.

Pikrolichenin wird beim Erhitzen zersetzt, es löst sich in wässerigem Ammoniak, die Lösung färbt sich an der Luft gelb und bildet dann gelbe glänzende Krystalle. Es löst sich in reinem Kali, weniger leicht in kohlensaurem Kali.

Panaquilon

nennt Garrigues[4]) eine Substanz, welche er aus dem wässerigen Extract der Wurzel von *Panax quinquefolius* durch Behandeln mit Alkohol darstellt. Seine Zusammensetzung ist $C_{24}H_{24}O_{18}$. Es ist ein amorphes gelbes Pulver von bitterlich süssem Geschmack, welches sich leicht in Wasser und in Weingeist, aber nicht in Aether löst. Beim Lösen in Vitriolöl, oder durch Erhitzen mit verdünnter Säure bildet sich Panacon, $C_{22}H_{18}O_8$; neben Kohlensäure (C_2O_4) und 6 At. Wasser, ein weisser krystallinischer Körper, der sich nicht in Wasser oder Aether, aber in Weingeist löst.

Liriodendrin.

Ein Bitterstoff aus der Wurzelrinde des Tulpenbaums[5]). Das Lirio-

[1]) Buchner's Repert. Bd. 31, S. 261. — [2]) Buchner's Repert. Bd. 32, S. 207. — [3]) Alms, Annal. d. Pharm. Bd. 1, S. 61. Gregory, Journ. de Pharm. Bd. 21, S. 314. Vogel und Wuth, Archiv der Pharm. Bd. 95, S. 67; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 72, S. 272. — [4]) Garrigues, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 90, S. 231. — [5]) Emmet, Buchner's Repert. Bd. 75, S. 88.

Digitized by Google

dendrin krystallisirt in farblosen Nadeln oder Blättchen von bitterm Geschmack; es löst sich wenig in kaltem, mehr in heissem Wasser und ist leicht in Weingeist und Aether löslich. Zur Darstellung des Liriodendrins wird die Rinde mit Weingeist bei 38° digerirt, nach dem Abdampfen der Tinctur auf $^1/_3$ scheidet sich etwas von dem Körper aus, mehr noch bei weiterm Abdampfen und nach Zusatz von Ammoniak. Die abgeschiedene Masse wird mit Kalilauge abgewaschen, dann bei einer Temperatur von 38° in starkem Alkohol gelöst und mit Wasser von der gleichen Temperatur bis zur milchigen Trübung gemischt, worauf beim Stehen Liriodendrin krystallisirt.

Es löst sich mit rother Farbe in Vitriolöl, durch heisse Salzsäure wird es zersetzt.

Linin.

Bitterstoff des *Linum catharticum* [1]). Zusammensetzung: vielleicht $C_{36}H_{16}O_{14}$. Linin bildet weisse seideartige Nadeln, die, mit Alkohol befeuchtet, bitter schmecken, sich etwas in kochendem Wasser, fast in jedem Verhältniss in absolutem Weingeist lösen, auch in Chloroform und in Aether löslich sind.

Das Linin wird aus dem weingeistigen Extract des Krauts durch Ausziehen mit Wasser und Behandeln des ungelösten Rückstandes mit Essigsäure erhalten; oder aus der wässerigen Abkochung nach Abscheidung von Eiweiss, mit Salzsäure gefällt, durch Abwaschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol wird es rein erhalten.

Es schmilzt über 120° und verkohlt beim stärkeren Erhitzen; durch Säuren wird es zersetzt.

Ilicin [2])

ist als braune, bittere, amorphe Masse aus den Blättern von *Ilex aquifolium* dargestellt; Bennemann hat eine Spur von Krystallen erhalten, von deren Eigenschaften nichts bekannt ist.

Coriamyrtin.

Der giftige Bestandtheil in *Coriaria myrtifolia* [3]). Zusammensetzung: $C_{60}H_{36}O_{20}$. Das Coriamyrtin bildet farblose schiefe rhombische Prismen

---

[1]) Buchner, Buchner's Repert. Bd. 88, S. 173. Schröder, Buchner's Repert. [4] Bd. 10, S. 11; Chem. Centralbl. 1861, S. 124.

[2]) Deleschamps, Buchner's Repert. Bd. 41, S. 230. Lebourdais, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 24, S. 62. Moldenhauer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 102, S. 352. Bennemann, Arch. d. Pharm. Bd. 93, S. 4.

[3]) Riban, Compt. rend. Bd. 63, S. 476 u. 680; Chem. Centralbl. 1864, S. 367; 1866, S. 973; 1867, S. 91; Jahresber. 1864, S. 590; 1866, S. 678.

Digitized by Google

von starkem bitteren Geschmack, sie sind optisch wirksam, $[\alpha] = + 24,4^0$; sie lösen sich bei 22^0 in 70 Thln. Wasser oder 2 Thln. Alkohol, bei Siedhitze lösen sie sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol oder Chloroform.

Das Coriamyrtin wird aus dem ausgepressten Saft der frischen Blätter des Gerberstrauches dargestellt, indem man ihn zuerst mit Bleiessig fällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt, die abfiltrirte Flüssigkeit eindampft und den syrupartigen Rückstand mit Aether schüttelt.

Coriamyrtin schmilzt bei 220^0 ohne Zersetzung. Seine kalte alkoholische Lösung wird durch Brom zersetzt, es bildet sich Dibromcoriamyrtin, $C_{60}H_{34}Br_2O_{20}$. Chlor bildet auch Substitutionsproducte. Jodwasserstoffsäure zersetzt Coriamyrtin leicht, es bildet sich ein schwarzer weicher Körper, dessen alkoholische Lösung sich mit wenig Alkalisalz purpurroth färbt; nach Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung.

Salpetersäure, Schwefelsäure und auch verdünnte Salzsäure zersetzen das Coriamyrtin, es bilden sich verschiedene Zersetzungsproducte, aber keine Glucose.

Alkalien färben Coriamyrtin bei Luftzutritt schnell braun, mit Kalk oder Barytwasser bei Luftabschluss erhitzt, bilden sich amorphe bitter schmeckende, in Wasser leicht lösliche Salze, $2CaO . C_{60}H_{46}O_{30}$ oder $2BaO . C_{60}H_{46}O_{30}$. Mit Essigsäure erhitzt bildet sich eine amorphe, in Wasser unlösliche Verbindung, $C_{60}H_{30}O_{14} + 6C_4H_3O_3 + 6HO$.

Das Coriamyrtin ist sehr giftig, 0,020 Grm. tödteten ein Kaninchen bei subcutaner Injection.

Digitized by Google

Aetherische Oele und ähnliche flüchtige Substanzen.

Olea aetherea s. essentialia. Essenzen. Als „ätherische oder flüchtige Oele" bezeichnet man eine Reihe ihrer chemischen Natur nach zum Theil sehr verschiedenartiger Körper, die in gewissen allgemeinen Eigenschaften übereinkommen, Flüchtigkeit, starkem Geruch u. s. w., und danach früher allgemein als zusammengehörig betrachtet wurden.

Die ätherischen Oele finden sich hauptsächlich im Pflanzenreich, seltner im Thierreich (Ameisenöl); ihnen ganz ähnliche Producte bilden sich aber auch häufig bei der trocknen Destillation organischer Körper wie auch der Steinkohlen.

Die ätherischen Oele finden sich vorzugsweise im Pflanzenreich als Product des Lebensprocesses, und zwar in den verschiedensten Organen, in Blättern, Blüthen, Früchten, Wurzeln und Rinden, sie bedingen hauptsächlich den eigenthümlichen Geruch der Pflanzensubstanzen; der Gehalt der verschiedenen Pflanzen an ätherischem Oel ist sehr verschieden, selbst bei der gleichen Pflanzenspecies wechselnd; sie finden sich bei günstiger Entwickelung und zu bestimmten Perioden, besonders bei höherer Temperatur meistens reicher an Oel.

Die meisten ätherischen Oele sind in den Pflanzen fertig gebildet, sie werden als Educte abgeschieden; einige bilden sich aber auch erst unter gewissen Umständen durch Zersetungen besonders durch Gährung, sie sind Producte chemischer Umsetzung, so das Bittermandelöl durch Zersetzung von Amygdalin, das Senföl durch Zersetzung von Myronsäure u. s. w.; viele Pflanzen, die für sich geruchlos sind, geben daher beim Gähren riechendes Oel, man hat diese letzteren Oele daher Fermentöle *Fermentolea* genannt.

Manche der natürlichen ätherischen Oele können auch künstlich dargestellt werden, so das Wintergrünöl (aus Salicylsäure und Holzgeist; das Spiräaöl durch Oxydation von Salicin; das Zimmtöl durch Oxydation von Styron, oder durch Verbindung von Benzoylwasserstoff mit Acetylaldehyd u. a. m.).

Die in den Pflanzen enthaltenen ätherischen Oele werden gewöhnlich durch Destillation der Pflanzensubstanzen mit Wasser dargestellt, indem man diese in einem Destillirapparat mit Wasser zum Sieden erhitzt, oder in den Apparat Dampf durch die Pflanzensubstanzen hindurchleitet;

Digitized by Google

das Oel verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen und man erhält ein mehr oder weniger milchiges Destillat, aus welchem sich beim Stehen allmälig das nicht gelöste Oel abscheidet, während zugleich das Wasser mit Oel gesättigt bleibt und daher Geruch und Geschmack des Oels zeigt; diese mit Oel gesättigten Wässer bilden die *Aquae destillatae* der Pharmakopöen, nach der Pflanzensubstanz z. B. als *Aq. foeniculi*, *Aq. valerianae*, *Aq. rosarum*, *Aq. laurocerusi* u. s. w. bezeichnet.

Wenn das Wasser nicht hinreichte, alles Oel zu lösen, so scheidet dieser Ueberschuss des Oels sich ab, und zwar bei den leichteren auf der Oberfläche des Wassers, bei den schwereren Oelen am Boden. Um das nicht gelöste Oel von dem Wasser zu trennen, wendet man bei den leichteren Oelen, und diese bilden die Mehrzahl, eigenthümlich geformte nach oben sich konisch verengende und mit einer von unten ausgehenden Seitenröhre versehenen Vorlage an, die sogenannten Florentiner Flaschen, wie Fig. 1 zeigt; im Grossen nimmt man Blechgefässe, an welchen unten ein Tubulus mit einer aufrecht gehenden Glasröhre versehen angebracht ist. Wenn das Destillat bei *a* einfliesst, sammelt sich bei *B* das leichte Oel, während das Wasser vom Boden des Gefässes durch die Röhre *b c*, die nicht so hoch sein darf wie die Vorlage, abfliesst.

Fig. 1.



Bei Oelen, die schwerer sind als Wasser, lässt man das Destillat durch ein Trichterrohr von passender Länge auf den Boden einer passenden Vorlage fliessen, das abgeschiedene Oel sammelt sich dann am Boden, während das Wasser oben abfliesst. Durch eine Pipette oder einen Trichter lässt sich das abgeschiedene Oel von dem mit Oel gesättigtem Wasser trennen; durch wiederholte Rectificationen des letzteren, besonders nach Zusatz von Kochsalz oder Chlorcalcium, kann man einen Theil des Oels noch aus dem Wasser abscheiden, indem das erstere hier schon vollständig mit einem Theil des Wassers überdestillirt.

Manche Pflanzenstoffe enthalten so wenig Oel, dass bei der Destillation mit Wasser alles Oel in dem destillirten Wasser gelöst bleibt; erst durch wiederholte Destillation des ölhaltenden Wassers über frische Pflanzentheile, durch „Cohobiren“, wird das Wasser mit Oel übersättigt, so dass sich ein Theil des letzteren abscheidet.

Einige wenige ätherische Oele werden auch mechanisch durch Auspressen der betreffenden Pflanzentheile erhalten, so namentlich das Oel aus den Schalen verschiedener Citrusarten, Citronenöl, Pomeranzenschalenöl, Bergamottöl u. s. w.

Die meisten ätherischen Oele sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig; einige scheiden bei niedriger Temperatur mehr oder weniger feste Substanzen aus, „Stearopten“, während ein Theil selbst bei sehr niedriger Temperatur noch flüssig bleibt, das „Eläopten“. Beide Bestandtheile zeigen

Digitized by Google

zuweilen gleiche Zusammensetzung. Die unvermengt mit flüssigem Oel vorkommenden Stearoptene werden auch wohl als Camphorarten bezeichnet, indem der gewöhnliche Camphor als Typus dieser Körper dient.

Die ätherischen Oele sind meistens wenig löslich in Wasser, dem sie aber doch ihren eigenthümlichen Geschmack und Geruch mittheilen, sie lösen sich leichter in starkem als in wässerigem Alkohol und aus dieser Lösung werden sie durch Zusatz von Wasser abgeschieden; mit Aether, Benzol, flüchtigen und fetten Oelen mischen sie sich in der Regel nach jedem Verhältniss. Charakteristisch für viele Oele ist ihr optisches Verhalten, welches aber auch bei Oelen der gleichen Art nicht immer dasselbe ist, sondern nach Ursprung des Oels Verschiedenheiten zeigt, überdies leicht Veränderungen erfährt. Die meisten haben einen weit über 100° liegenden Siedepunkt, doch verflüchtigen sie sich nicht nur beim Sieden mit Wasser mit den Dämpfen desselben (Gewinnung der ätherischen Oele), sondern selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur für sich vollständig, wenn sie nicht weniger flüchtige Beimengungen enthalten; die reinen ätherischen Oele hinterlassen daher auf Fliesspapier gebracht an der Luft keinen Oelfleck (daher „flüchtiges“ Oel als Unterschied von „fettem“ Oel). Ganz frisch destillirt zeigen die Oele oft einen ungleich schwächeren Geruch, als wenn sie einige Zeit der Luft ausgesetzt waren, bei längerer Einwirkung von Luft nehmen sie Sauerstoff auf, verwandeln diesen in Ozon und oxydiren sich dann, sie werden hierbei dunkler und dickflüssiger, es bilden sich nicht flüchtige oder weniger flüchtige Producte, die bei der Rectification zurückbleiben, die Oele „verharzen“.

Der Elementarzusammensetzung nach theilt man die flüchtigen Oele in sauerstofffreie Oele, das sind Kohlenwasserstoffe, und in sauerstoffhaltende Oele, denen sich einige schwefelhaltende Oele anschliessen, welche letzteren namentlich in den Cruciferen vorkommen. Die ätherischen Oele sind meistens Gemenge von verschiedenen organischen Verbindungen, viele sind Gemenge von Kohlenwasserstoffen mit sauerstoffhaltendem Oel, diese Gemengtheile lassen sich zum Theil durch fractionirte Destillation für sich trennen, wobei die Kohlenwasserstoffe als flüchtiger zuerst destilliren, zum Theil durch Destillation über Kalihydrat, welches die sauerstoffhaltenden Oele in Verbindung überführt und dadurch zurückhält.

Bei vielen ätherischen Oelen ist die Constitution durchaus unbekannt, die näher untersuchten Oele gehören ihrem Verhalten nach verschiedenen chemischen Familien an, so enthalten einzelne Oele hauptsächlich Aldehyde: Benzoylwasserstoff im Bittermandelöl, Cuminol im Römisch-Kümmelöl, Caprinaldehyd im Rautenöl; oder sie enthalten Säuren: salicylige Säure in Spiräaöl, Eugensäure in Nelkenöl; oder zusammengesetzte Aether (salicylsaures Methyloxyd im Gaultheriaöl), endlich auch Sulfüre und ähnliche Verbindungen (Sulfür und Rhodanür von Allyl in Knoblauchöl und Senföl). Manche ätherische Oele reihen sich den Alkoholen an, so das Menthol des Pfeffermünzöls u. a.

Digitized by Google

Verschiedene ätherische Oele hat man auch künstlich dargestellt, so das Gaultheriaöl aus Salicylsäure und Holzgeist, das Spiräaöl durch Oxydation von Salicin, das reine Bittermandelöl aus Benzoësäure und anderen Benzoylverbindungen.

Die ätherischen Oele finden vielfach Anwendung theils in Lösung, theils als Lösungsmittel. In Wasser gelöst bilden sie die „destillirten Wässer" der Pharmaceuten (s. oben), in Spiritus gelöst, in Liqueuren oder Fetten gemischt dienen sie als Genussmittel und besonders als Parfümerien, Eau de Cologne, Pomaden; manche ätherische Oele, besonders solche die sich in äusserst geringen Mengen in den Pflanzen finden, oder die leicht veränderlich sind, werden oft direct durch Ausziehen mit passenden Lösungsmitteln, Spiritus, fettem Oel u. dergl. ohne Destillation gewonnen. Die Lacke und Firnisse sind zum Theil Lösungen von Harzen und fetten Oelen in ätherischen Oelen. Die theureren Oele werden häufig mit wohlfeilen ätherischen Oelen, sowie mit Alkohol und fetten Oelen gefälscht.

Die Gegenwart von Alkohol lässt sich durch Zusatz eines kleinen Krystalls von Fuchsin erkennen; bei Gegenwart von etwas Wasser oder Alkohol zeigen sich um den Krystall rothe Flecken, die nicht in Lösung gehen, wenn sie von Wasser herrühren, sich aber beim Schütteln mit dem Oel mengen, wenn Alkohol vorhanden ist. Grössere Mengen von Alkohol zeigen sich, wenn das Oel in einer graduirten Röhre mit gleichem Volum Wasser geschüttelt wird durch die entsprechende Volumverminderung, wonach auch die wässerige Flüssigkeit Chromsäure reducirt.

Die Reinheit und Güte der Oele lässt sich zum Theil durch den Geruch erkennen, und dadurch dass sie beim Verdampfen an der Luft keinen Oelfleck hinterlassen. Die sauerstoffhaltenden Oele zersetzen beim Erwärmen das Nitroprussidkupfer, und färben sich dabei dunkler; Kohlenwasserstoffe lösen es unverändert und verhindern sogar seine Zersetzung durch sauerstoffhaltende Oele (Erkennung von Terpentinöl in sauerstoffhaltenden Oelen).

Der Zusammensetzung und Darstellung nach lassen sich die ätherischen Oele in folgende Gruppen bringen:

1. Flüchtige Oele aus Kohlenwasserstoffen bestehend;
2. Sauerstoffhaltende ätherische Oele, und ihnen sich anschliessend einige schwefelhaltende ätherische Oele;
3. Durch trockne Destillation erhaltene Oele und ähnliche Producte.

Die Anzahl der bis jetzt dargestellten flüchtigen Oele ist ausserordentlich gross, bei vielen kennt man selbst nur unvollständig die physikalischen Eigenschaften, während das chemische Verhalten meist ganz unbekannt ist. Es genügt daher, nur die wichtigeren ätherischen Oele, soweit sie nicht schon früher abgehandelt sind, hier zu besprechen.

Digitized by Google

Flüchtige Oele aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehend.

Diese Kohlenwasserstoffe zeichnen sich meistens durch Dünnflüssigkeit, durch geringeres specifisches Gewicht, durch stärkeres Lichtbrechungsvermögen, grössere Flüchtigkeit und geringere Löslichkeit in Wasser vor den sauerstoffhaltenden Oelen aus; durch Einwirkung von Kalilauge werden sie nicht verändert. Durch dieses indifferente Verhalten gegen Kali und ihre grössere Flüchtigkeit lassen sie sich von den sauerstoffhaltenden Oelen, mit denen sie gemengt vorkommen, trennen.

Eine grössere Anzahl der natürlichen Kohlenwasserstoffe sind entsprechend der empirischen Formel: $n C_5 H_4$ zusammengesetzt, diese zahlreichen unter sich isomeren und polymeren Oele haben den Namen Camphene, Terbene oder Terpene erhalten. Viele derselben sind im engeren Sinne isomer und entsprechen der Formel $C_{20} H_{16}$; sie stehen sich zum Theil auch in sonstigen Eigenschaften sehr nahe; ihre Dichtigkeit = 0,8 bis 0,9, sie sieden bei 150° bis 180° und haben eine Dampfdichte von 4,7, sie unterscheiden sich von einander oft hauptsächlich durch Geschmack und Geruch und vielfach durch das Verhalten gegen polarisirtes Licht. Polymere Camphene zeigen höheren Siedepunkt, über 200° und selbst über 300°, und grössere Dampfdichte.

Camphene werden durch Chlor und Brom, besonders energisch auch durch Jod, oft unter Erhitzung mit einer Art Verpuffung, zersetzt. Chlorwasserstoff bildet mit den Champhenen oft mehrere theils flüssige, theils krystallisirbare Verbindungen, sogenannten künstlichen Chlorwasserstoff-Camphor. Brom- und Jodwasserstoff bilden ähnliche Verbindungen. Die Camphene nehmen zuweilen auch die Elemente des Wassers auf und bilden krystallisirbare Producte, uneigentlich Camphenhydrate genannt. Durch Zersetzung lassen sich aus diesen verschiedenen Verbindungen die Camphene wieder abscheiden, sie treten dann häufig nicht mehr mit den ursprünglichen Eigenschaften auf, sondern als isomere Camphene. Auch durch Erhitzen für sich oder mit Säuren erleiden die Camphene leicht mannigfache molekulare Umänderungen. Danach giebt es eine grosse Reihe auch im engeren Sinne isomere Camphene, die sich oft wenig zum Theil nur durch Geschmack und Geruch und besonders durch ihr optisches Verhalten von einander unterscheiden. Es ist daher wichtig, die Namen der Camphene nach Ursprung und Eigenschaft richtig zu wählen. Berthelot, der verschiedene solcher Camphene besonders auch in optischer Beziehung genauer untersucht hat, verfährt hierbei nach folgendem Princip; er bezeichnet die natürlichen Oele als Terpene (früher Camphene der ersten Ordnung), und benennt die einzelnen Oele nach dem botanischen Namen der Mutterpflanze: Terpentinöl als Australen und Austrilen (von *Pinus australis*), Citronenöl als Citren und Citrilen, Wachholderöl als Juniperen u. s. w.

Die natürlichen Terpene werden in isomere Körper umgewandelt:

Digitized by Google

1. durch Erhitzen: hier bilden sich Pyrolene, so Austrapyrolen, Citropyrolen u. s. w;

2. durch Einwirkung von Säuren entstehen Terebene (früher Camphene der zweiten Ordnung oder Campherene genannt), so Austratereben, Citrotereben;

3. durch Zersetzung der Verbindungen der Oele mit Chlorwasserstoff u. s. w. werden nun Camphene im engeren Sinn erhalten (Camphilene oder Camphene der dritten Ordnung), die aber auch wieder unter sich Verschiedenheiten zeigen:

a. Das krystallisirte Monochlorhydrat von Terpen giebt bei vorsichtigem Zersetzen Camphen (Austracamphen, Terecamphen), welches krystallisirt, optisch wirksam ist und mit Salzsäure wieder das ursprüngliche Chlorhydrat giebt;

b. das flüssige Monochlorhydrat enthält einen Kohlenwasserstoff Camphilen, welcher bis jetzt noch nicht unverändert dargestellt ist.

c. Terpilene werden durch vorsichtige Zersetzung der Dichlorhydrate erhalten; sie sind wie die Dichlorhydrate selbst optisch unwirksam.

Polymere Terpene, Terebene, Camphene, Camphilene und Terpilene können endlich noch durch Vorsetzung von „Meta", „Para", „Iso" bezeichnet werden, Metaustralen u. s. w.

Die Kenntniss der verschiedenen natürlichen Camphene und ihrer molekularen Umwandlungsproducte ist noch sehr unvollständig; am genauesten ist das Terpentinöl studirt.

Terpentinöl [1]).

Das flüchtige Oel der Zweige, Blätter und anderer Theile verschiedener Species der Gattungen, Pinus, Abies u. a. Es wird hauptsächlich aus Terpentin dargestellt, einer zähen harzigen Substanz, welche aus Einschnitten, die in die Rinde verschiedener Nadelhölzer gemacht werden, ausfliesst. Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}$.

Das Terpentinöl zeigt nach Abstammung und Art der Gewinnung in seinen Eigenschaften Verschiedenheiten, besonders in physikalischer Beziehung; man unterscheidet nach der Abstammung vier Arten Terpentinöl:

1. Das französische Terpentinöl aus Terpentin von *Pinus maritima*; es enthält hauptsächlich den Kohlenwasserstoff Terebenten, $C_{20}H_{16}$, dessen Rotationsvermögen $[\alpha] = -42{,}3^0$ ist.

2. Englisches Terpentinöl aus dem Terpentin von *Pinus taeda* und *P. australis* stammend; das Oel aus *Pinus taeda* hat die Rotation

[1]) Blanchet und Sell, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 6, S. 259. Dumas, Ebendas. S. 250. Soubeiran und Capitaine, Ebendas. Bd. 37, S. 311. Deville, Ebendas. Bd. 37, S. 176; Bd. 71, S. 349. Weppen, Ebendas. Bd. 34, S. 235; Bd. 41, S. 294. Berthelot, Ebendas. Bd. 88, S. 342. Zeller, Studien über äther. Oele. 2. Heft, Eigenschaften der Oele etc. Stuttgart 1855, S. 123.

Digitized by Google

— 18,6°, während der Terpentin, woraus es dargestellt wird, rechts polarisirt. Das Oel von *Pinus australis* enthält den Kohlenwasserstoff Australen, dessen Drehungsvermögen + 21,5°.

3. Deutsches Terpentinöl, aus dem Terpentin von *Pinus sylvestris*, *Pinus abies*, *Pinus nigra* u. a., polarisirt links.

4. Venetianisches Terpentinöl, aus dem Terpentin von *Pinus larix*, dreht — 5°.

5. Templinöl, Tannenzapfenöl oder Krummholzöl, aus den Zapfen von *Pinus pumilio*, besonders in der Schweiz dargestellt, sein Rotationsvermögen beträgt — 77°.

Das Terpentinöl enthält nun nie einen einzelnen Kohlenwasserstoff, sondern ist immer ein Gemenge verschiedener isomerer und polymerer Camphene. Das französische Terpentinöl enthält neben Terebenten noch Metaterebenten, Paraterebenten, Terpentilen und verschiedene Terepyrolene, vielleicht noch andere Camphene. Das amerikanische Terpentinöl enthält Australen und verschiedene Modificationen desselben. Diese verschiedenen Camphene sind im reinen Zustande meistens noch wenig bekannt, sie kommen in der Zusammensetzung und vielen besonders chemischen Eigenschaften wohl überein, zeigen aber unter einander wesentliche Verschiedenheiten in Dichtigkeit, Lichtbrechungs- und Rotationsvermögen, Siedepunkt, Löslichkeit und anderen Verhältnissen. Die Unterschiede der verschiedenen Terpentinöle, der Gehalt an verschiedenen Camphenen ist erst in neuester Zeit, besonders von Berthelot berücksichtigt; die meisten der sonst vorliegenden Beobachtungen und Angaben beziehen sich auf das gewöhnliche Terpentinöl, wie erwähnt ein veränderliches Gemenge von isomeren und polymeren Kohlenwasserstoffen, daher die Widersprüche in den Angaben über die Eigenschaften des gewöhnlichen Terpentinöls.

Das gewöhnliche gereinigte Terpentinöl ist dünnflüssig, ungefärbt, von eigenthümlichem unangenehmen Geruch und brennendem Geschmack; sein specif. Gewicht 0,86 bis 0,87 bei 15°; bei 100° ist es 0,79 gefunden, die Ausdehnung von 0° bis 100° = 0,10; die specifische Wärme ist 0,42 bis 0,47; sein Brechungsvermögen 1,47. Der Siedepunkt ist bei frischem Oel = 152° bis 157° gefunden, bei altem Oel ist er etwa 160°, nach Berthelot siedet das reine Terpen bei 161° und ist linksdrehend. Die Dampfdichte = 4,7. Diese physikalischen Eigenschaften sind nicht constant, sondern verändern sich z. B. beim Stehen oder durch wiederholtes Destilliren, durch Einwirkung anderer Körper u. s. w.

Das Terpentinöl ist so gut wie unlöslich in Wasser, doch nimmt dieses den Geruch und Geschmack desselben an, es löst sich wenig in wässerigem Weingeist, ziemlich leicht in starkem Weingeist (1 Vol. Terpentinöl in 12 Vol. Weingeist von 0,86; in 8 Vol. Weingeist von 0,84 und in 4 Vol. von 0,83), es mischt sich in jedem Verhältniss mit absolutem Alkohol, mit Holzgeist, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und fetten Oelen. Es reagirt sauer in Folge des Gehalts an Ameisensäure, Essigsäure und Harzsäure.

Digitized by Google

Das Terpentinöl löst Schwefel (solche Lösung war früher als Beguin's Schwefelrubin im Gebrauch), Phosphor, manche Salze z. B. Kupfersalze, von organischen Stoffen besonders Fette und Harze.

Das Terpentinöl wird im Grossen aus dem dicken Terpentin gewonnen, indem derselbe entweder für sich oder mit Wasser destillirt wird, es bleiben die harzigen Bestandtheile zurück (Colophon, Burgunderharz oder gekochtes Terpentin), das Oel geht mit Wasser über, auf dem es schwimmt und von dem es leicht getrennt wird.

Das rohe Oel, wie es im Handel vorkommt, enthält fremde flüchtige und nicht flüchtige Bestandtheile beigemengt; um es zu reinigen wird es mit Wasser destillirt, es geht hier zuerst das reinere Oel über. Zweckmässig ist es, dem Wasser etwas Aetzlauge zuzusetzen, um die Säuren und sauren Harze zurückzuhalten. Oder man schüttelt das Terpentinöl zuerst mit etwas Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, wäscht das Oel dann mit Wasser und destillirt mit Wasser. Auch durch Auswaschen mit wenig Weingeist, der vorzugsweise die fremden Substanzen löst, lässt sich Terpentinöl ohne Destillation reinigen.

Die verschiedenen isomeren Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{16}$, welche im Terpentinöl enthalten sind, erleiden durch höhere Temperatur, sowie durch andere Einflüsse, und durch Reagentien, ausserordentlich leicht molekulare Umänderungen, wodurch wie angegeben specifisches Gewicht, Siedepunkt und besonders Rotationsvermögen sich ändern; daher zeigen verschiedene Terpentinöle ähnlichen Ursprungs so abweichende Eigenschaften und daher werden bei den Versuchen, die verschiedenen Kohlenwasserstoffe des Oels zu trennen, fortwährend neue Umänderungen erzeugt, was sich namentlich durch das Verhalten gegen polarisirtes Licht erkennen lässt. Die Umänderung von Terpentinöl erfolgt besonders leicht durch höhere Temperatur, am schnellsten unter verstärktem Druck. Die verschiedenen Kohlenwasserstoffe zeigen aber auch verschiedene Löslichkeit in Weingeist, so dass beim Schütteln damit das gelöste Oel in verschiedenen Beziehungen und Eigenschaften differirt von dem ungelösten Oel. Wird Terebenten in einer geschmolzenen Glasröhre auf etwa 300° einige Zeit erhitzt, so bildet sich das Isoterebenten und Metaterebenten. Das erstere ist dem Terebenten isomer und ihm ähnlich, von 0,84 specif. Gewicht, es siedet nahe bei 178°, hat — 10° Rotationsvermögen und giebt ähnliche Verbindungen wie reines Terpentinöl. Das Metaterebenten, $C_{30}H_{24}$ oder $C_{60}H_{48}$, von 0,91 specif. Gewicht, siedet bei 360° und polarisirt nur schwach links.

An der Luft absorbirt das Terpentinöl im Sonnenlicht mehr als im Dunkeln Sauerstoff, den es zum Theil in Ozon verwandelt, und verharzt sich; hierbei entsteht auch Ameisensäure und Kohlensäure. Unter Einfluss von Wasser verwandelt Terpentinöl sich leicht in Krystalle von Terpinol. Unter Einfluss von Sauerstoff und Wasser bildet sich Ter-

Digitized by Google

pentinöloxydhydrat, ein krystallinischer Körper[1]), $C_{20}H_{16}O_2 + 2HO$, der in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Chlor zersetzt das Terpentinöl unter Bildung einer zähen camphorartig riechenden Masse, deren Zusammensetzung der Formel $C_{20}H_{12}Cl_4$ entspricht; dieser Körper, aus linksdrehendem Terpentinöl dargestellt, polarisirt nach rechts; beim Erhitzen verkohlt er. Brom bildet ein sich ganz ähnlich verhaltendes Product, $C_{20}H_{12}Br_4$. Beim Schütteln von Terpentinöl, Wasser und Brom bildet sich sogleich gebromtes Terpentinöl. Beim Destilliren von 1 Thl. Terpentinöl, 8 Thln. Chlorkalk und 24 Thln. Wasser bildet sich Chloroform. Bromkalk bildet bei dieser Einwirkung eine Säure $C_{20}H_{12}O_{16}$, und weiter Bromoform.

Wässerige unterchlorige Säure bildet mit Terpentinöl ein Oel, wahrscheinlich Substitutionsproducte enthaltend, während in der wässerigen Lösung Camphendichlorhydrin gelöst bleibt, $C_{20}H_{18}O_4Cl_2$, ein syrupartiger, in Alkohol und Aether leicht löslicher Körper, der bei der Destillation unter Abscheidung von Salzsäure sich zersetzt und bei Einwirkung von Natrium eine Säure giebt, wahrscheinlich $C_{20}H_{16}O_6$[2]).

Jod in Terpentinöl gelöst zersetzt es, beim Erwärmen entwickelt sich Jodwasserstoff. Bringt man sehr wenig Terpentinöl zu Jod, so findet eine Verpuffung statt, die nach der Beschaffenheit des Oels verschieden heftig, bei altem harzhaltendem Oel weniger energisch ist.

Wenn Terpentinöl mit ganz starker Salpetersäure oder mit Salpeter-Schwefelsäure gemischt wird, so findet in Folge heftiger Reaction eine Entzündung statt. Bei Anwendung weniger starker Salpetersäure entstehen durch Oxydation eine Reihe verschiedener Producte: Terpentinsäure, Terephtalsäure, Terebenzinsäure, Terechrysinsäure, Terpentinsäure, Camphresinsäure, verschiedene Fettsäuren, besonders Buttersäure, Propionsäure und Essigsäure, ferner Oxalsäure und Harze verschiedener Arten. Die bei Einwirkung concentrirter Salpetersäure erhaltene harzartige Substanz soll bei der Destillation ein saures Wasser und eine ölige Flüssigkeit geben, welche letztere Nitrobenzol enthält. Bei Berührung von Terpentinöl mit Wasser und wenig Salpetersäure bildet sich sogenanntes Terpentinölhydrat, welches theils krystallisirt (s. Terpin S. 262), theils flüssig ist. Beim Zusammenbringen von concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid mit Terpentinöl erhitzt sich die Mischung, es bildet sich Tereben und Colophen. Wird die Schwefelsäure in überschüssiges Terpentinöl getröpfelt, so schwärzt sich das Gemenge unter Entwickelung schwefliger Säure.

Fluorborgas wird von Terpentinöl unter Erhitzung absorbirt und bewirkt leichter noch als Mineralsäuren molekulare Umsetzungen; 1 Thl. Fluorbor verwandelt 160 Thle. Terpentinöl unter starker Erhitzung augenblicklich in polymere optisch inactive Modificationen, welche über 300°

[1]) Sobrero, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 80, S. 108. — [2]) Wheeler, Compt. rend. Bd. 65, S. 1046.

Digitized by Google

sieden. Schwefelsäure wirkt weniger energisch, verwandelt aber auch das Terebenten schon in der Kälte in Tereben und Ditereben oder Colophen (s. S. 269 u. 271). Schwache Mineralsäuren wie Borsäure u. a., dann Chlorzink und organische Säuren wirken erst bei 100° und nur allmälig umändernd auf Terpentinöl; Chlorcalcium und ähnliche Salze wirken auch, aber noch langsamer. Organische Säuren, Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure u. s. w. bewirken bei 100° je nach Dauer der Einwirkung verschiedene Umsetzungen. Kalium und Kalilauge wirken auf reines Terpentinöl nicht ein; bei abwechselnder Einwirkung von Natrium und Brom wird Terpentinöl in Cymol, $C_{20}H_{14}$, welches den Geruch des Cymols aus Römisch-Kümmelöl hat, und in Paracymol, welches bei nahe 300° siedet, umgewandelt. Mit Bleioxyd erwärmtes Terpentinöl absorbirt stark Sauerstoff; es bildet sich terebentinsaures Bleioxyd; die durch Zersetzung des Bleisalzes erhaltene Säure $C_{18}H_{14}O_{10}$ bildet weisse Krystalle[1]).

Terpin.

Terpentinölhydrat, Terpentincamphor, Terpentinsalz[2]), ein krystallinischer Körper bei Einwirkung von Wasser auf Terpentinöl entstehend. Zusammensetzung: $C_{20}H_{20}O_4 + 2HO$. Von Geoffroy schon 1727 beobachtet.

Das Terpin bildet wasserhelle rhombische Krystalle, die wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser, in Alkohol, Aether, in flüchtigen und fetten Oelen löslich sind. Die Lösungen sind optisch unwirksam. Die Krystalle schmelzen unter 100° und verlieren in der Wärme oder im Vacuum über Schwefelsäure 2 Aeq. Wasser; das getrocknete Terpin, $C_{20}H_{20}O_4$, schmilzt bei 103°, beim raschen Abkühlen in trockner Luft ist die Masse amorph, durch Berührung mit einem festen Körper sowie durch Erwärmen auf 36° wird sie schnell wieder krystallinisch, ebenso durch Anziehen von Feuchtigkeit. Terpin verflüchtigt sich beim Erhitzen in offenen Gefässen oder in einem Gasstrom, wie auch beim Kochen mit Wasser vollständig.

Terpentinöl bildet in Berührung mit Wasser nach längerer Zeit Krystalle von Terpin, die Gegenwart von Salpetersäure beschleunigt die Bildung; man mischt 8 Thle. Terpentinöl mit 2 Thln. Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht und 1 Thl. Weingeist, oder 4 Vol. Terpentinöl mit 3 Vol. Alkohol von 0,85 specif. Gewicht und 1 Vol. käuflicher Salpeter-

---

[1]) Weppen, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 41, S. 294. — [2]) Buchner, Dessen Repert. Bd. 9, S. 276; Bd. 22, S. 419. Blanchet und Sell, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 6, S. 259. Wiggers, Ebendas. Bd. 33, S. 358; Bd. 57, S. 247. Dumas und Peligot, Ebendas. Bd. 14, S. 75. List, Ebendas. Bd. 67, S. 362. Deville, Ebendas. Bd. 71, S. 348. Berthelot, Journ. de pharm [3] Bd. 29, S. 28; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 83, S. 106. Oppenheim, Ebendas. Bd. 129, S. 149 und 157; Chem. Centralbl. 1863, S. 86. Johnson und Blake fanden Krystalle von Terpin im Stumpfe einer abgebrannten Fichte. Chem. Centralbl. 1867, S. 863.

Digitized by Google

säure; man schüttelt die Mischung in der ersten Zeit zuweilen um, wenn nach zwei oder drei Tagen Krystalle anfangen sich zu bilden, so lässt man die Flüssigkeit bei 20° bis 25° stehen, oder man stellt die Mischung in offenen Gefässen an die Luft. Die so erhaltenen Krystalle werden zwischen Fliesspapier gepresst, um die Mutterlauge einzusaugen, dann in kochendem Wasser mit Zusatz von Thierkohle gelöst und krystallisirt; vortheilhafter ist es sie aus Alkohol umzukrystallisiren.

Das Terpin bildet mit Chlorwasserstoffgas dieselbe krystallisirbare Verbindung, $C_{20}H_{16} . 2\,HCl$, wie Terpentinöl; mit Brom und Jodwasserstoff bilden sich ähnliche Verbindungen. Durch Erhitzen mit den Chloriden oder Bromiden von Phosphor, sowie bei Einwirkung von Phosphor und Jod auf Terpin entstehen das krystallisirbare Bichlorhydrat und die anderen Brom- und Jodhydrate des Camphens $C_{20}H_{16}$. Durch Erhitzen mit Salpetersäure oder Schwefelsäure wird es zerlegt, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wird es auch zerlegt unter Abscheidung von Wasser und Bildung von Terpinol oder Diterebenhydrat, $C_{20}H_{17}O$, oder $C_{40}H_{34}O_2 = C_{40}H_{32} . 2\,HO$, dieselbe Verbindung entsteht beim Erhitzen von Terpin für sich auf 200°, oder durch Erhitzen mit Chlorzink auf 100°.

Das Terpinol durch Rectification gereinigt, ist ein farbloses Oel, dessen Geruch besonders verdünnt an Hyacinthen erinnert, von 0,852 specif. Gewicht, es siedet bei 168°; durch Salzsäuregas wird es in Bichlorwasserstoff-Terpentinöl umgewandelt. Verdünnte Essigsäure löst Terpin ohne Zersetzung.

Das Terpin wird durch Glühen mit Alkalien zersetzt; beim Erhitzen mit Natronkalk bildet sich Terebentilsäure (s. S. 273); beim Erhitzen mit Benzoylchlorür bildet sich eine krystallinische Masse, welche mit wässerigem kohlensauren Ammoniak gewaschen ein Gemenge verschiedener öliger Camphene giebt, die zum Theil bei etwa 170°, zum Theil erst über 350° sieden.

Auch bei Einwirkung von Essigsäure- und Buttersäurehydrat entstehen solche Camphene. Wird Terpin mit Essigsäureanhydrid nicht zu lange auf 140° erhitzt, so bildet sich essigsaures Terpin, $C_{20}H_{18}O_2 . C_4H_4O_4$, das im luftverdünnten Raume sich abdestilliren lässt, es zersetzt sich beim Sieden unter gewöhnlichem Luftdruck.

Das flüssige Terpentinölhydrat, $C_{20}H_{18}O_2$, welches zuweilen und unter nicht genau ermittelten Umständen entsteht, ist im Ganzen dem Terpin ähnlich; es ist unlöslich in Wasser, hat das Drehungsvermögen — 42,4°, siedet bei 200° bis 220°, und bildet mit Salzsäure ein krystallisirtes Bichlorhydrat; in Berührung mit Wasser verwandelt es sich zuweilen in krystallisirtes Terpin.

Digitized by Google

Terpentinöl und Chlorwasserstoff[1]).

1. **Einfach-Chlorwasserstoff-Terpentinöl, Terebenten-Monochlorhydrat, Terpentincamphor, künstlicher Camphor. Zusammensetzung:** $C_{20}H_{16}.HCl$.

Der Terpentinölcamphor ist eine weisse krystallinische Masse, riecht camphorartig und schmeckt gewürzhaft; er reagirt neutral, ist unlöslich in Wasser, theilt diesem aber seinen Geruch mit, ist löslich in Alkohol, in Aether, in flüchtigen und fetten Oelen; er polarisirt rechts oder links, je nachdem er aus rechtsdrehendem englischen, oder linksdrehendem französischen Terpentinöl dargestellt war. Der künstliche Camphor schmilzt bei 115° und siedet bei 165° unter theilweiser Zersetzung.

Zur Darstellung von künstlichem Camphor leitet man trocknes Chlorwasserstoffgas in rectificirtes trocknes kalt gehaltenes Terpentinöl bis zur Sättigung, die Absorption der Säure erfolgt unter Erwärmung; beim Stehen der Flüssigkeit scheidet sich eine krystallinische Masse ab, welche man von der öligen Flüssigkeit abfiltrirt, zwischen Fliesspapier auspresst und aus Alkohol umkrystallisirt.

Der künstliche Camphor wird durch Glühen zersetzt; mit wässerigem Weingeist auf 140° bis 150° erhitzt, zerfällt er in ein in Wasser unlösliches Oel und in wenig mit grün gesäumter Flamme brennendes Gas.

Chlorgas verwandelt den Camphor in ein gelbes Oel, $C_{20}H_{12}Cl_4.HCl$, welches leicht in Salzsäure und in krystallinisches Chlorterebenten, $C_{20}H_{12}Cl_4$, zersetzt wird; dieses ist optisch inactiv, schmilzt bei nahe 112° und zerfällt bei höherer Temperatur; es wird durch Erhitzen mit Salpetersäure oder Schwefelsäure zersetzt. Beim Erhitzen von Terpentincamphor mit weingeistiger Kalilösung bildet sich gewöhnlicher Aether, und eine zwischen 180° und 210° siedende Flüssigkeit, welche grösstentheils einen alkoholartigen Körper, $C_{20}H_{18}O_2$, und dessen Aethylverbindung, $C_{24}H_{22}O_2$, enthalten soll. Beim Erhitzen mit Anilin auf 150° in geschmolzenen Gefässen bildet sich salzsaures Anilin und ein Camphen, welches die grösste Aehnlichkeit mit Terecamphen hat, aber optisch inactiv ist. Kohlensaures Natron verändert den Camphor nicht; beim vorsichtigen Erhitzen mit stearinsaurem, mit benzoësaurem Kali oder essigsaurem Natron bildet sich ein Camphen, je nach der Art des ursprünglich angewendeten Terpentinöls: Terecamphen, Austracamphen oder optisch inactives Camphen. Wird der

---

[1]) Kindt, Trommsd. Journ. f. Pharm. Bd, 11. 2, S. 132. Trommsdorff, Ebendas. S. 139. Blanchet und Sell, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 6, S. 271. Dumas, Ebend. Bd. 10, S. 56. Oppermann, Pogg. Annal. Bd. 22, S. 199. Soubeiran und Capitaine, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 34, S. 312 Deville, Bd. 71, S. 351. List, Ebendas. Bd. 67, S. 369. Berthelot, Ebendas. Bd. 84, S. 350; Annal. de chim. et de phys. [3], Bd. 40, S. 2. Oppenheim, Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 129, S. 149; Chem. Centralbl. 1863, S. 86. Lauth u. Oppenheim, Ebendas. 1867, S. 735.

Digitized by Google

Camphor in Dampfform über auf 180° bis 200° erhitzten Kalk geleitet, so bildet sich hauptsächlich ein optisch unwirksames Camphen, das Camphylen oder Dadyl.

2. Flüssiges Chlorwasserstoff-Terpentinöl; Flüssiges Terebenten-Monochlorhydrat; Flüssiger Camphor. Das mit Salzsäure gesättigte Terpentinöl krystallisirt nur zum Theil, ein Theil bleibt auch bei — 10° flüssig. Dieser flüssige Camphor hat dieselbe Zusammensetzung wie der feste: $C_{20}H_{16} . HCl$; durch Destillation wird er farblos erhalten; es ist ein Oel von 1,017 specif. Gewicht, zeigt aber sonst im Wesentlichen die gleichen Eigenschaften wie der feste Camphor, auch das gleiche Polarisationsvermögen; durch Erhitzen mit Salpetersäure wird es zersetzt, und darin unterscheidet es sich von dem festen Camphor. Wenn der Dampf des flüssigen Camphors über erhitzten Kalk geleitet wird, so bildet sich ein optisch unwirksames Camphen, das Terebilen.

3. Zweifach-Chlorwasserstoff-Terpentinöl; Bichlorwasserstoff-Terebenten: $C_{20}H_{16} . 2HCl$. Diese Verbindung wird auf verschiedene Weise erhalten; durch längere Einwirkung von concentrirter wässeriger Salzsäure auf Terpentinöl, oder durch Behandlung von Terpin oder Terpinol mit Chlorwasserstoffgas oder mit rauchender Salzsäure; so wie endlich bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf Terpentinölhydrat, $2PCl_3 + C_{20}H_{22}O_6 = C_{20}H_{18}Cl_2 + P_2O_6 + 4HCl$. Man erhält es auch, wenn eine Auflösung von Terpentinöl in Alkohol, Aether oder Essigsäure mit Salzsäuregas gesättigt wird; aus dem rohen flüssigen Product scheidet sich beim Stehen an der Luft besonders nach Zusatz von etwas Wasser das Bichlorhydrat in Krystallen ab. Es bildet lange, dünne, perlmutterglänzende Blättchen. Oder man setzt zu 2 At. Phosphortrichlorid langsam 1 At. Terpentinölhydrat, wäscht die Masse mit Wasser und erkaltet sie dann auf etwa — 10°, die Krystallmasse wird abgepresst und aus Aether umkrystallisirt. Das Bichlorhydrat löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether; es schmilzt bei 48° bis 50°. Beim Erhitzen für sich verliert das Bichlorhydrat Salzsäure; mit Wasser oder mit alkoholischer Kalilösung gekocht bildet es Terpinol; bei möglichst niedriger Temperatur mit Kalilauge behandelt giebt es ein Terpilen $C_{20}H_{16}$ von angenehmem Citronengeruch. Es löst sich leicht in Anilin und giebt damit erhitzt salzsaures Anilin und inactives Terpilen.

Bromwasserstoff-Terpentinöl[1]).

1. Einfach-Bromwasserstoff-Terpentinöl; Bromwasserstoff-Terebenten: $C_{20}H_{16} . HBr$. Bromwasserstoff wirkt genau wie Chlorwasserstoff auf Terpentinöl; aus der beim Sättigen des Oels mit Bromwasserstoffgas erhaltenen Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten auf 0° ein

[1]) Deville, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 37, S. 176.

Digitized by Google

krystallisirbares Bromhydrat ab; es gleicht in Ansehen und Geruch dem Chlorwasserstoffcamphor, es polarisirt den Lichtstrahl; die alkoholische Lösung färbt sich an der Luft roth.

Neben dem krystallisirbaren Monobromhydrat bildet sich auch eine flüssige gleich zusammengesetzte Verbindung.

2. Zweifach-Bromwasserstoff-Terpentinöl, Bibromwasserstoff-Terebenten, $C_{20}H_{16} . 2HBr$, bildet sich bei der Einwirkung von Bromwasserstoffgas oder Phosphorbromid auf Terpentinölhydrat. Wenn 2 At. Phosphorbromid mit 2 At. Terpin behandelt werden, so geht die ganze Masse des letzteren in zweifach-bromwasserstoffsaures Terpentinöl über. Es krystallisirt aus der ätherischen Lösung in perlmutterglänzenden Nadeln, welche bei 42° schmelzen; es wird durch Behandeln mit essigsaurem Silber oder essigsaurem Kali zersetzt, wobei sich ein Oel $C_{20}H_{17}O$ oder $C_{40}H_{34}O_2$ von angenehmem Pomeranzengeruch bildet, welches bei der Destillation sich zersetzt in ein Camphen und ein Hydrat (Oppenheim).

3. Flüssiger Bromwasserstoff-Camphor entsteht bei Einwirkung von Bromwasserstoffgas auf in Essigsäure gelöstes Terpentinöl; aus dem flüssigen Product $2C_{20}H_{16} . 3HBr$ scheidet sich beim Stehen an der Luft das Bibromhydrat in Krystallen ab.

Jodwasserstoff-Terpentinöl.

1. Einfach-Jodwasserstoff-Terpentinöl, $C_{20}H_{16} . HJ$, wird durch Einleiten von Jodwasserstoffgas in Terpentinöl erhalten; das rohe Product wird nach einander mit Kreide, schwachem Weingeist oder Quecksilber und Chlorcalcium behandelt, um freien Jodwasserstoff, Jod und Wasser abzuscheiden; es ist dann ein farbloses Oel von 1,51 specif. Gewicht, welches optisch wirksam ist; es färbt sich schnell an der Luft unter Abscheidung von Jod, und wird durch Erhitzen zersetzt.

2. Zweifach-Jodwasserstoff-Terpentinöl; Bijodwasserstoff-Terebenten, $C_{20}H_{16} . 2HJ$, entsteht bei Einwirkung von Phosphorjodid auf Terpentinölhydrat, oder wenn 2 At. Zweifach-Jodphosphor mit 2 At. Jod vermischt und nach und nach 1 At. Terpin hinzugemischt wird; nach 48 Stunden hat sich eine gelbliche Masse gebildet, die aus Aether umkrystallisirt wird. Das Bijodwasserstoff-Terebenten krystallisirt aus der ätherischen Lösung in farblosen hexagonalen Prismen, die bei 48° schmelzen. Das Bijodhydrat ist leicht zersetzbar; es färbt sich bald an der Luft, im Vacuum oder auf 70° erhitzt sogleich (Oppenheim).

Camphene des Terpentinöls.

Wie früher angegeben enthält das Terpentinöl je nach seiner Gewinnung verschiedene Camphene, die leicht durch molekulare Umänderung noch in andere Camphene übergehen. Schon Blanchet und Sell,

Digitized by Google

sowie Soubeiran und Capitaine haben diese Camphene untersucht, in neuerer Zeit Deville und besonders Berthelot. Doch sind die Angaben immer noch lückenhaft.

Terebenten.

Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}$. Der Hauptbestandtheil des französischen Terpentinöls (aus *Pinus maritima*), welches aber zugleich immer verschiedene molekulare Umsetzungsproducte des Terebentens enthält, die sich kaum vollständig von einander trennen lassen. Man erhält das Terebenten am leichtesten rein aus französischem Terpentin, das mit kohlensaurem Alkali neutralisirt und dann im Wasserbad im Vacuum destillirt wird. Das Terebenten ist flüssig farblos, von 0,864 specifischem Gewicht, seine Rotation ist $= - 42,3^0$; es siedet bei 160^0.

Das Terebenten bildet mit Chlorwasserstoffgas ein flüssiges und ein festes Monochlorhydrat; die alkoholische oder ätherische Lösung von Terebenten giebt mit Salzsäuregas behandelt eine wenig beständige Verbindung von flüssigem Monochlorhydrat mit krystallisirbarem Bichlorhydrat. In Essigsäure gelöstes Terebenten giebt in gleicher Weise mit Salzsäuregas behandelt eine Verbindung von krystallisirbarem Mono- und Bichlorhydrat.

Neben Terebenten findet sich im französischen Terpentinöl das bei 180^0 siedende Terebentilen und das polymere bei 250^0 siedende Paraterebenten.

Das Terebenten wird durch Erhitzen auf 250^0 oder höher zersetzt, wobei das Drehungsvermögen abnimmt, und der Siedepunkt steigt in dem Maass wie die Umsetzung fortschreitet; es entsteht hierbei das isomere Terepyrolen, hauptsächlich das polymere Metaterebenten.

Das Terebenten wird in analoger Weise wie Terpentinöl durch Einwirkung von Fluorbor, von Säuren, von Chlorzink und ähnlichen Körpern zersetzt; es bildet sich namentlich das isomere Tereben und das polymere Ditereben (s. unten), daneben ein flüssiges bei 250^0 siedendes optisch inactives Sesquitereben, $C_{30}H_{24}$, und verschiedene Polyterebene ($n\ C_{20}H_{16}$), dunkel gefärbte, optisch inactive, zähe Substanzen, deren Siedepunkt zwischen 360^0 und Rothglühhitze liegt. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff soll sich zuerst ein Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$, später sollen sich Kohlenwasserstoffe der Formenreihe bilden [1]).

Das Terebenten verbindet sich mit Chlorwasserstoff zu krystallisirbarem und zu flüssigem Monochlorhydrat, sowie zu krystallisirbarem Bichlorhydrat. Durch Zersetzung des krystallisirbaren Monochlorhydrats werden je nach Art der Zersetzung, namentlich nach der dabei wirkenden Temperatur, verschiedenartige Kohlenwasserstoffe erhalten: Terecamphen, Camphen, Tereben und polymere Terebene. Bei mässi-

[1]) Berthelot, Chem. Centralbl. 1867, S. 1018.

Digitized by Google

ger Einwirkung entsteht hierbei immer zuerst Terecamphen, welches dann erst durch weitere Umsetzung in die anderen Camphene übergeht. Hohe Temperatur, die Gegenwart starker Säuren, sowie die von Chlorzink und ähnlichen Verbindungen verhindern die Darstellung von Terecamphen durch weitere rasche Modification desselben.

Australen.

Austraterebenten: $C_{20}H_{16}$. Der Hauptbestandtheil des englischen Terpentinöls (von *Pinus australis*) wird aus dem englischen Terpentin in der beim Terebenten angegebenen Weise erhalten.

Eine farblose Flüssigkeit von 0,864 specif. Gewicht, das Rotationsvermögen $= + 21,5^0$; sie siedet bei 160^0 und lässt sich ohne wesentliche Veränderung destilliren; längere Zeit auf 250^0 erhitzt wird das Oel in das isomere Austrapyrolen umgewandelt, von 0,847 specif. Gewicht, dessen Rotation $= - 13^0$ ist und welches bei 177^0 siedet und ein krystallisirbares Monochlorhydrat giebt, dessen Rotationsvermögen $= - 14,6^0$ ist.

Bei längerem Erhitzen über 250^0 entsteht ein polymeres Oel, Metaustraterebenten von 0,91 specif. Gewicht, das rechts polarisirt, aber schwächer als Australen, und dessen Siedepunkt bei ungefähr 360^0 liegt.

Australen giebt mit Chlorwasserstoff ein krystallisirbares Monochlorhydrat mit dem Drehungsvermögen $[\alpha] = + 11,7^0$.

Durch Erhitzen des Monochlorhydrats oder Monobromhydrats von Australen mit Seife oder stearinsaurem Kali auf 200^0 bis 220^0 wird Austracamphen erhalten, ein farbloser fester krystallisirbarer Körper, welcher das Rotationsvermögen $+ 22^0$ und dessen Monochlorhydrat $= - 5^0$ hat; ein Bichlorhydrat des Austracamphens konnte nicht erhalten werden.

Das engliche Terpentinöl enthält neben Australen noch verschiedene isomere und polymere Modificationen desselben, Metaustralen und andere, welche nicht genau untersucht sind.

Terecamphen.

Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}$. Umsetzungsproducte des Terebentens durch Erhitzen der krystallisirbaren Chlor- oder Bromwasserstoffverbindungen mit trockner Seife oder stearinsaurem Kali auf höchstens 200^0 bis 220^0 dargestellt; durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es rein erhalten.

Das Terecamphen ist ein farbloser fester krystallisirbarer Körper, welcher bei 45^0 schmilzt und bei 160^0 siedet. Sein Rotationsvermögen ist $[\alpha] = - 63^0$. Es geht mit Chlor- oder Bromwasserstoff behandelt vollständig in eine krystallisirbare Verbindung über ohne Bildung von Nebenproducten; das Chlorwasserstoff-Terecamphen hat das Drehungsvermögen $[\alpha] = + 32^0$; beim vorsichtigen Erhitzen mit Seife giebt es wieder unverändertes und actives Terecamphen

Digitized by Google

Das Bichlorhydrat von Terecamphen ist noch nicht dargestellt.

Das Terecamphen wird durch Einwirkung von Säuren oder der Chloride von Barium, Zink u. s. w., sowie durch höhere Temperaturen leicht weiter zersetzt.

Camphen.

Inactives Camphen. Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}$. Ein krystallisirbarer, optisch inactiver Kohlenstoff, welcher sich aus festem Chlorwasserstoff-Terebenten neben kleinen Mengen Terecamphen und Tereben darstellen lässt durch Zersetzen mit reinem oder stearinsaurem Baryt, oder mit Stearinsäureäther, besser mit benzoësaurem Natron.

Das Camphen ist krystallisirbar, gleicht ganz dem Terecamphen und zeigt dasselbe Verhalten, nur ist es optisch unwirksam und giebt mit Chlor- oder Bromwasserstoff nur ein einziges krystallisirbares Monochlorhydrat und Monobromhydrat, welche auch optisch inactiv sind.

Tereben.

Zersetzungsproduct des Terebentens und also des Terpentinöls. Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}$. Es bildet sich aus Terpentinöl durch Einwirkung von Schwefelsäure oder von Phosphorsäureanhydrid, sowie aus Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstofftereben bei Zersetzung mit Baryt, Kalk oder essigsaurem Natron.

Das Tereben ist ein farbloses, dünnflüssiges Oel von thymianartigem Geruch und 0,864 specif. Gewicht; es ist optisch unwirksam, sein Siedepunkt ist 156° bis 160° und seine Dampfdichte = 4,81.

Zur Darstellung von Tereben setzt man Terpentinöl allmälig zu $^1/_{20}$ seines Volums Schwefelsäurehydrat; nach 24 Stunden trennt man den schwarzen Bodensatz und destillirt die Flüssigkeit bei einer nicht über 210° steigenden Temperatur, wobei Tereben destillirt und Colophen zurückbleibt. Das Destillat wird nochmals in gleicher Weise mit Schwefelsäure behandelt, bis es nicht mehr auf polarisirtes Licht wirkt; durch Waschen mit wässerigem kohlensauren Natron, Trocknen über Chlorcalcium und Rectificiren wird reines Tereben erhalten. Es kann auch durch Destillation von Terebenten oder Terpentinöl mit wasserfreier Phosphorsäure in ähnlicher Weise dargestellt und gereinigt werden.

Das Tereben ist weniger leicht veränderlich als Terebenten, es bleibt auch bei längerem Erwärmen unverändert; es oxydirt sich schwierig und verbindet sich nicht mit Wasser. Chlor und Brom bilden unter Entwickelung von Chlor- und Bromwasserstoff Substitutionsproducte; Jod zersetzt es erst beim Erhitzen; rauchende Schwefelsäure giebt die Terebenschwefelsäure, deren lösliches Barytsalz $BaO . C_{20}H_{15}S_2O_5$ ist.

Fluorbor und Mineralsäuren lassen Tereben unverändert. Es verbindet sich mit Chlor- und Bromwasserstoff.

Digitized by Google

Beim Einleiten von Salzsäuregas in Tereben bildet sich Halbchlorwasserstoff-Tereben, $2C_{20}H_{12} . HCl$, ein leicht flüssiges, optisch inactives Oel von 0,90 specif. Gewicht.

Das bei der Destillation von flüssigem Terpentinölcamphor erhaltene Product scheint Chlorwasserstoff-Terebenten zu sein, $C_{20}H_{16} . HCl$, salzsaures Peucyl von Blanchet und Sell. Nach der Behandlung mit Alkohol und Kohle ist es ein farbloses Oel von 1,017 specif. Gewicht. Durch Destillation über Kalk oder Kalihydrat wird es zerlegt und Terebilen (s. unten) gebildet.

Bei Einwirkung von Bromwasserstoff und Jodwasserstoff bilden sich dem Halbchlorwasserstoff-Tereben analoge Verbindungen, die ölartig und optisch inactiv sind; beim Erhitzen mit Basen werden sie zerlegt unter Bildung von Terebilen.

Terebilen, Peucyl oder Peucylen, ein isomeres Umsetzungsproduct des Terebens, vielleicht schon in manchem Terpentinöl enthalten. Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}$. Es wird durch Destillation der Terebenverbindungen mit Kali oder Kalk erhalten; es ist ein farbloses, dünnflüssiges Oel, in Geruch dem Tereben ähnlich, optisch inactiv, von 0,843 specif. Gewicht; es siedet bei 134° und bildet mit Chlorwasserstoff flüssige Verbindungen.

Colophen.

Metatereben; Ditereben oder vielleicht Sesquitereben. Dem Terebenten polymerer Kohlenwasserstoff, $C_{40}H_{32}$, vielleicht $C_{30}H_{24}$. Das Colophen bildet sich neben Tereben bei Einwirkung von Schwefelsäure oder von wasserfreier Phosphorsäure auf Terpentinöl oder Terpentinölhydrat (s. S. 262); nach dem Tereben geht bei höherer Temperatur das Colophen über; durch Rectification für sich, zuletzt über Antimonkalium wird es gereinigt. Colophen wird auch durch trockne Destillation von Colophonium, sowie durch Destillation von Camphor mit Jod erhalten (s. u. Camphor).

Colophen ist ein gewürzhaft riechendes, bei auffallendem Licht blauschillerndes, in durchfallendem Licht farbloses Oel von 0,94 specif. Gewicht; es siedet nahe bei 315°, ist optisch unwirksam und wird durch Chlorgas zersetzt, zuerst bildet sich hierbei eine harzartige Masse, aus welcher durch Auflösen in Alkohol eine krystallisirbare Verbindung $C_{40}H_{32}Cl_4$ erhalten wird; durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor bei höherer Temperatur entsteht $C_{40}H_{24}Cl_8$.

Colophen absorbirt Chlorwasserstoffgas; es bildet sich aber keine feste Verdindung, denn schon durch Schütteln mit Kreide wird alle Säure entzogen; beim Destilliren mit Baryt wird ein Camphen erhalten, welches wieder alle Eigenschaften des Colophens zeigt, nur ist es ganz farblos und zeigt nicht dessen Dichroismus; Deville nennt es Colophilen.

Digitized by Google

Camphilen.

Camphen von Dumas, Dadyl von Blanchet und Sell, früher von Soubeiran und Capitaine als Tereben bezeichnet. Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}$. Ein durch Zersetzung von Einfach-Chlorwasserstoff-Terpentinöl (s. S. 264) erhaltener Kohlenwasserstoff. Es wird dargestellt, indem man die Dämpfe des festen künstlichen Camphors wiederholt über auf 190° erhitzten Kalk leitet, bis alle Salzsäure entzogen ist. Camphilen ist ein farbloses, schwach gewürzhaft riechendes und schmeckendes Oel von 0,88 specif. Gewicht; es siedet bei etwa 150° und ist optisch inactiv. Das Camphilen bildet mit Chlorgas behandelt: Chlorwasserstoff-Chlorcamphilen, $C_{20}H_{15}Cl . HCl$, welches mit weingeistiger Kalilösung behandelt Chlorcamphilen, $C_{20}H_{15}Cl$, giebt; dieser Körper giebt mit Chlor, dann wieder mit Kalilösung behandelt Bichlorcamphilen. Ob bei wiederholter Behandlung der Art sich noch höhere Substitutionsproducte bilden, bleibt zu untersuchen. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure verändern das Camphilen nicht; bei Einwirkung von Salpetersäure und Alkohol bildet sich ein dem Terpin ähnliches krystallisirbares Hydrat.

Camphilen bildet mit gasförmiger oder concentrirter wässeriger Chlorwasserstoffsäure behandelt festen Camphor neben wenig flüssigem Camphor; mit Jodwasserstoff giebt Camphilen eine flüssige Verbindung.

Terebinsäure.

Terpentinsäure[1]), Terbilsäure oder Terebensäure. Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Terpentinöl. Zusammensetzung: $C_{14}H_{10}O_8$.

Die Terebinsäure bildet farblose gerade vierseitige Prismen, die sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser lösen, in Alkohol oder Aether sind sie leicht löslich und schmelzen bei 168°.

Terebinsäure wird durch Erhitzen von Terpentinöl mit Salpetersäure erhalten; die Reaction ist hierbei anfangs sehr heftig, man setzt daher das Terpentinöl immer nur in kleinen Portionen zu, später wird erhitzt, bis das im Anfang ausgeschiedene Harz sich vollständig gelöst hat, man setzt dann Wasser zu, wodurch ein gelbes Harz gefällt wird; aus der abgegossenen Lösung krystallisirt nach dem Abdampfen zuerst Oxalsäure, dann Terebinsäure. In gleicher Weise wie aus Terpentinöl wird diese Säure auch durch Oxydation von Colophonium dargestellt.

Die Terebinsäure zerfällt über 200° erhitzt in Kohlensäure und

---

[1]) Bromeis, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 38, S. 297. Rabourdin, Ebendas. Bd. 52, S. 391. Caillot, Institut 1849, S. 353; Jahresber. 1848, S. 727; 1849, S. 446. Svanberg und Eckmann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 66, S. 220.

Digitized by Google

die der Angelicasäure homologe Pyroterebinsäure oder Acetobuttersäure (s. Bd. II, S. 15):

$$\underbrace{C_{14}H_{10}O_8}_{\text{Terebinsäure}} = \underbrace{C_{12}H_{10}O_4}_{\text{Pyroterebinsäure}} + C_2O_4$$

In Ammoniakgas erhitzt bildet sich Terebamid, $C_{14}H_9O_6 . H_2N$, welches durch Lösen in heissem Wasser oder Weingeist krystallisirt erhalten werden kann; mit wässerigen Alkalien erwärmt entsteht terebaminsaures Salz, $MO . C_{14}H_9O_6 . H_2N$.

Die Terebinsäure reagirt sauer, sie verbindet sich mit Basen, zersetzt die kohlensauren Salze und löst bei Gegenwart von Wasser Zink und Eisen unter Wasserstoffentwickelung; die Salze sind $MO . C_{14}H_9O_7$; diese sind meistens krystallisirbar und löslich, und reagiren sauer.

Das Kalisalz, $KO . C_{14}H_9O_7 + HO$, ist krystallisirbar, leicht löslich in Wasser und verliert bei 100° das Krystallwasser. Das Natronsalz, $NaO . C_{14}H_9O_7 + HO$, verhält sich ganz wie das Kalisalz. Das Ammoniumsalz, $NH_4O . C_{14}H_9O_7$, ist leicht löslich und krystallisirbar, verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur, leichter bei 100° Ammoniak. Das Barytsalz, $BaO . C_{14}H_9O_7 + 2HO$, wird aus syrupdicker Lösung durch Alkohol krystallinisch gefällt. Das Bleisalz, $PbO . C_{14}H_9O_7 + HO$, krystallisirt in blumenkohlähnlichen leicht löslichen Massen. Das Silbersalz, $AgO . C_{14}H_9O_7$, bildet feine glänzende, in kaltem Wasser weniger leicht lösliche Nadeln.

Terebinsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O . C_{14}H_9O_7$, durch Zersetzen des Silbersalzes mit Jodäthyl erhalten, ist eine gewürzhaft riechende und schmeckende ölartige Flüssigkeit, die in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leichter löslich ist; sie siedet bei 255° und destillirt unzersetzt. Der Terebinsäure-Aether bildet mit Basen Doppelverbindungen, die zu amorphen, gummiartigen Massen eintrocknen, aus welchen Säure wieder den Terebinsäure-Aether abscheidet.

Die terebinsauren Salze nehmen unter Einwirkung von Basenhydraten noch Base und zugleich auch Wasser auf und bilden diaterebinsaure Salze, $2MO . C_{14}H_{10}O_8$; diese Salze reagiren neutral; Säuren zersetzen sie unter Abscheidung von Terebinsäure, Kohlensäure zersetzt sie nicht; sie sind meistens krystallisirbar, aber schwerer löslich in Wasser als die terebinsauren Salze.

Das Kali- und Ammoniumsalz sind zerfliesslich und nicht krystallisirbar. Das Barytsalz, $2BaO . C_{14}H_{10}O_8 + 3HO$, trocknet zu einer gummiartigen zerfliesslichen Masse ein, die bei 140° nur 2 At. Wasser verliert. Alkohol fällt aus der wässerigen Lösung ein krystallinisches Salz, $2BaO . C_{14}H_{10}O_8 + 4HO$. Das Kalksalz scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in mikroskopischen Krystallen $2CaO . C_{14}H_{10}O_8 + 3HO$ ab; beim Kochen der wässerigen Lösung fällt wasserfreies Salz. Das Magnesiasalz hält 1 At. Krystallwasser hartnäckig zurück. Diaterebinsaures Bleioxyd, $2PbO . C_{14}H_{10}O_8 + 2HO$, bildet kleine, in kaltem Wasser unlösliche Krystallwärzchen, die durch kochendes Wasser

Digitized by Google

unter Abscheidung von basischem Salz zerlegt werden. Das Silbersalz, $2\,AgO\,.\,C_{14}H_{10}O_8$, wird durch Fällen als amorpher Niederschlag erhalten; es löst sich wenig in kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in Nadeln ab. Durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl entsteht diaterebinsaures Aethyloxyd, $2\,C_4H_5O\,.\,C_{14}H_{10}O_8$, welches aber schon bei 40° in Terebinsäure-Aether und Alkohol zerfällt.

Terebenzinsäure[1]).

Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Terpentinöl. Eine der Benzoësäure sehr ähnliche und vielleicht ihr isomere Säure; sie bildet weisse Nadeln, die sich in kochendem viel leichter als in kaltem Wasser lösen; sie schmelzen bei 69°, sublimiren in offenen Gefässen schon bei 100°; der Siedepunkt der Säure liegt viel höher als der der Benzoësäure.

Die terebenzinsauren Salze zeigen ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die entsprechenden benzoësauren Salze; die Aetherverbindung riecht angenehm anisartig und siedet bei 130°.

Terechrysinsäure.

Terecrylsäure[2]). Diese Säure findet sich hauptsächlich in der Mutterlauge, welche beim Behandeln von Terpentinöl mit wässeriger Salpetersäure nach dem Eindampfen erhalten wird. Zusammensetzung: $C_{12}H_8O_{10}$.

Die reine Säure bildet eine rothgelbe, teigartige Masse, anfangs sauer, später bitter schmeckend, sie ist in Wasser löslich und lässt sich mit in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischen; beim Erhitzen wird sie zerstört. Sie zersetzt das essigsaure Blei und bildet ein in feinen Nadeln krystallisirendes Bleisalz, $2\,PbO\,.\,C_{12}H_6O_8$. Der Terechrysinsäure-Aether ist gelb und wird beim Erhitzen zersetzt.

Terebentilsäure.

Zersetzungsproduct des Terpins[3]). Zusammensetzung: $C_{16}H_{10}O_4$. Diese Säure entsteht, wenn die Dämpfe von Terpin über auf 400° erhitzten Natron-Kalk geleitet werden:

$$\underbrace{C_{20}H_{20}O_4}_{\text{Terpin}} = \underbrace{C_{16}H_{10}O_4}_{\text{Terebentilsäure}} + 2\,C_2H_4 + 2\,H.$$

Die Terebentilsäure krystallisirt in feinen weissen Nadeln von schwachem Bocksgeruch; sie ist kaum löslich in kaltem, leichter in siedendem

---

[1]) Caillot, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 21, S. 34. — [2]) Caillot, Ibid. Bd. 21, S. 34. — [3]) Personne, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 100, S. 253.

Digitized by Google

Wasser, sie löst sich leicht in Alkohol und Aether; schmilzt bei 90° und sublimirt in weissen Blättchen, bei 260° destillirt sie unter theilweiser Zersetzung.

Terebentilsaurer Kalk, $CaO . C_{16} H_9 O_3$, krystallisirt in kleinen, seidenartigen Nadeln, dem Chininsulfat ähnlich. Das Bleisalz ist getrocknet eine amorphe gummiartige Masse; das Silbersalz, $Ag O . C_{16} H_9 O_3$, krystallisirt beim Erkalten der heissen wässerigen Lösung. Terebentilsäure-Aether ist eine obstartig riechende Flüssigkeit.

Camphresinsäure[1]).

Product der Oxydation des Terpentinöls und auch vieler anderer Oele: Citronenöl, Cajeputöl, Wermuthöl, Pfeffermünzöl u. s. w. durch Salpetersäure; es bildet sich ferner bei Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene Harze: Ozokerit, Bernstein, Galbanum, Ammoniakgummi, Elemi, Mastix, Cautschuk und Guttapercha u. a. m. Darnach ist die Camphresinsäure ein sehr häufig auftretendes Oxydationsproduct verschiedener Harze und Oele. Sie wird namentlich erhalten durch Erhitzen von Menthencamphor, Borneol, Camphoröl und gewöhnlichem Camphor mit Salpetersäure. Zusammensetzung: $C_{20} H_{14} O_{14}$. Die Camphresinsäure findet sich in der Mutterlauge von der Einwirkung der Salpetersäure auf Terpentinöl, oder eines der anderen Oele oder des Camphors und wird durch Eindampfen der Flüssigkeit als blassgelbe, geruchlose, zähe, terpentinähnliche Masse erhalten, die sauer und zugleich bitterlich schmeckt, sie löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether; beim längeren Stehen des nicht zu concentrirten Syrups scheidet sich die Camphresinsäure als weisse und weiche krümliche Massen ab.

Zur Darstellung von Camphresinsäure wird Terpentinöl längere Zeit mit nicht zu concentrirter Salpetersäure wiederholt destillirt; besser ist es, die Mutterlauge von Darstellung der Camphorsäure wiederholt mit Wasser versetzt zur Syrupsconsistenz einzudampfen, um alle Salpetersäure zu entfernen; sie wird dann in Wasser gelöst mit Ammoniak neutralisirt, zuerst mit wenig Bleizucker versetzt, das Filtrat durch weiteren Zusatz von Bleizucker gefällt; der letzte Niederschlag ausgewaschen, in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt giebt beim Eindampfen die Camphresinsäure.

Die Säure ist nicht flüchtig, bei vorsichtiger Destillation bildet sich ein saures Destillat, bei etwa 200° geht ölartige Pyrocamphresinsäure und nach dem Erkalten krystallinisch erstarrende Metacamphresinsäure (s. unten) über; bei 270° bildet sich ein weisses Sublimat von Camphersäureanhydrid, $C_{20} H_{14} O_6$ während viel Kohle zurückbleibt.

---

[1]) Laurent, Annal. d. chim. et de phys. [2] Bd. 63, S. 207. Blumenau, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 67, S. 119. Schwanert, Ebendas. Bd. 128, S. 77.

Digitized by Google

Die Camphresinsäure wird durch Phosphorperchlorid zersetzt; bei der Einwirkung des Anhydrids und des Hydrats von Schwefelsäure wird es zersetzt und aus der braunen Lösung lässt sich Camphorsäureanhydrid, $C_{20}H_{14}O_6$, und eine schwefelhaltende Säure abscheiden. Brom zersetzt die Camphresinsäure; concentrirte Jodwasserstoffsäure bildet ein krystallisirbares Product unter Abscheidung von Jod. Natriumamalgam wirkt nicht verändernd ein.

Die Camphresinsäure ist eine dreibasische Säure, $3HO.C_{20}H_{11}O_{11}$; ihre Salze sind amorph, die neutralen Salze sind meistens fest; die sauren sind dicke, zähe, terpentinartige Massen.

Das Natronsalz ist ein braungelber, auch in Weingeist löslicher Syrup, der allmälig zu einer brüchigen Masse eintrocknet; beim Verdampfen des gelösten Ammoniaksalzes entweicht das Ammoniak.

Das Barytsalz, $3BaO.C_{20}H_{11}O_{11}$, ist ein weisses amorphes Pulver, in Wasser löslich, durch Weingeist fällbar. Das Kalksalz, $3CaO.C_{20}H_{11}O_{11}$, ist dem Barytsalz ähnlich; bei der trocknen Destillation bildet sich ein aromatisches Oel, $C_{16}H_{14}O_2$, welches bei 100° bis 110° siedet, und ein über 200° siedendes Oel $C_{18}H_{14}O_2$ (d. i. die Zusammensetzung von Phoron). Das durch Fällen mit Weingeist erhaltene Magnesiasalz, $3MgO.C_{20}H_{11}O_{11}$, ist eine amorphe in Wasser lösliche Masse. Das neutrale Bleisalz, $3PbO.C_{20}H_{11}O_{11}$, und das basische Salz, $3PbO.C_{20}H_{11}O_{11} + 2PbO$, werden durch Fällung dargestellt. In gleicher Weise wird das blaugrüne Kupfersalz, $3CuO.C_{20}H_{11}O_{11}$, und das weisse Silbersalz, $3AgO.C_{20}H_{11}O_{11}$, erhalten.

Camphresinsäure-Aethyläther, $3C_4H_5O.C_{20}H_{11}O_{11}$, bildet sich bei Einwirkung von Salzsäure auf eine alkoholische Lösung der Säure, oder beim Erhitzen dieser Lösung mit Schwefelsäure, sowie durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl auf 100°. Es ist ein dickflüssiges, nicht flüchtiges Oel von gewürzhaftem Geruch und bitterem Geschmack, welches sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löst.

Diäthylcamphresinsäure, $HO.2C_4H_5O.C_{20}H_{11}O_{11}$, bildet sich bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf die alkoholische Lösung der Säure. Es ist ein dickes zähes Oel, welches stark sauer reagirt, sich leicht in Alkohol und Aether und in wässerigen Alkalien löst.

Aethylcamphresinsäure, $2HO.C_4H_5O.C_{20}H_{11}O_{11}$, bildet sich bei längerem Kochen von Camphresinsäure mit 2 Thln. absolutem Alkohol; durch fractionirte Fällung der Lösung mit Bleizucker wird zuerst Diäthyl-, dann Aethylcamphresinsäure gefällt.

Camphresinsaurer Methyläther, $3C_2H_3O.C_{20}H_{11}O_{11}$, ist ein aromatisch riechendes blassgelbes dickes Oel.

Pyrocamphresinsäure, $C_{20}H_{14}O_8$ (von der Camphorsäure, $C_{20}H_{16}O_8$, durch den Gehalt an Wasserstoff verschieden), ist ein blassgelbes dickflüssiges Oel von saurem gewürzhaften Geschmack, schwerer als Wasser, auch bei 0° nicht fest werdend; es löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist und Aether und siedet bei nahe 210°.

Digitized by Google

Die Salze sind $3MO . C_{20}H_{11}O_5$; das Baryt und Bleisalz sind weisse amorphe Niederschläge.

Metacamphresinsäure, $C_{20}H_{10}O_{10}$, bildet rhombische Tafeln, die sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether lösen und bei 89° schmelzen. Die metacamphresinsauren Salze sind $3MO . C_{20}H_7O_7$; die Salze der Alkalien und Erdalkalien sind in Wasser löslich; das Bleisalz, $3PbO . C_{20}H_7O_7$, ist ein weisser amorpher Niederschlag.

Terephtalsäure.

Product der Oxydation des Terpentinöls ist früher ausführlich beschrieben (s. Bd. II, S. 609 [1]).

Citronenöl.

Oleum citri. Eine geringere Sorte des Oels wird als *Ol. de cedro* bezeichnet. Das in den äusseren Citronenschalen (von *Citrus medica*) enthaltene flüchtige Oel, ein Gemenge von mehreren Camphenen, hauptsächlich Citren enthaltend, nach Soubeiran und Capitaine daneben Citrylen; Blanchet und Sell nennen die beiden Camphene Citryl und Citronyl [2]). Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}$.

Das Citronenöl wird aus den zerriebenen äusseren Fruchtschalen gewöhnlich durch blosses Auspressen, seltener durch Destilliren mit Wasser erhalten; es enthält im ersten Fall auch nicht flüchtige Bestandtheile. Es ist dünnflüssig, grünlich oder dunkelgelb, frisch mit Wasser rectificirt ist es farblos, von angenehmem Citronengeruch, reagirt neutral und hat ein specif. Gewicht von 0,84 bis 0,86. Es löst sich wenig in Wasser, in 10 Thln. Weingeist von 0,85, in jeder Menge absolutem Weingeist und Aether in flüchtigen und fetten Oelen. Sein Rotationsvermögen ist = + 72° bis + 80° gefunden; bei der Rectification im Vacuum destillirt zuerst Oel von 0,85 specif. Gew. mit dem Rotationsvermögen + 56,4 (Citren), später Oel, dessen Rotationsvermögen + 72,5° (Berthelot). Citronenöl siedet bei 160° bis 175°, seine Dampfdichte = 4,7; bei der Destillation bleibt ein nicht flüchtiger Rückstand von sauerstoffhaltendem Citronencamphor (s. S. 278); reines Oel verdampft bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft

---

[1]) Vergl. Schwanert, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 132, S. 257 u. Jahresber. 1864, S. 401. Beilstein, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 133, S. 32; Bd. 137, S. 301; Jahresber. 1864, S. 530; 1865, S. 340. — [2]) Dumas, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 6, S. 255; Bd. 9, S. 61. Blanchet und Sell, Ebendas. Bd. 6, S. 380. Soubeiran und Capitaine, Ebendas. Bd. 34, S. 317. Laurent, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 66, S. 212. Deville, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 71, S. 349. Berthelot, Ebend. Bd. 88, S. 346. Gerhardt, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 14, S. 113. Zeller, Studien über ätherische Oele. Stuttgart 1855. 2. Hft., S. 117; 3. Hft., S. 7.

Digitized by Google

ohne Rückstand zu hinterlassen. Citronenöl wird durch Erhitzen verändert, beim Erhitzen für sich selbst auf 360° verändert sich das Drehungsvermögen nur langsam, beim mehrstündigen Erhitzen auf 300° dagegen nicht merkbar (Unterschied von Terpentinöl, dessen Beimengung dadurch nach Berthelot erkannt werden kann).

Citronenöl absorbirt an der Luft Sauerstoff, besonders unter Einfluss von Licht, es bildet sich dabei Ozon, das Oel färbt sich dunkler und verharzt. Chlor zersetzt es unter Erhitzen; mit Wasser und Brom langsam gemischt, nimmt es nahe 4 At. Brom auf unter Entfärbung. Beim Destilliren mit Chlorkalk oder Bromkalk und Wasser bildet sich Chloroform oder Bromoform; mit Wasser und etwas Salpetersäure bildet sich ein krystallinischer Körper, Citronenölhydrat oder Citrin, $C_{20}H_{20}O_4 + 2HO$, das mit Terpin identisch zu sein scheint. Durch Kochen von Citronenöl mit Salpetersäure bilden sich ähnliche Oxydationsproducte wie aus Terpentinöl. Schwefelsäure und Phosphoräure bewirken ähnlich wie bei Terpentinöl die Bildung isomerer Camphene: Citroterebene; überschüssige Schwefelsäure bildet eine gepaarte Schwefelsäure. Chlorzink verändert schon bei 100° das Rotationsvermögen.

Citronenöl absorbirt reichlich Chlorwasserstoffgas; es bildet sich weniger Monochlorhydrat, hauptsächlich Bichlorhydrat, letzteres theils flüssig, theils krystallisirt.

Einfach-Chlorwasserstoff-Citronenöl, $C_{20}H_{16}.HCl$, scheidet sich aus der mit Salzsäure gesättigten Lösung von Citronenöl in Essigsäure zuweilen in Krystallen aus, die bei 100° schmelzen und unzersetzt flüchtig sind. Dieselbe Verbindung scheint auch im flüssigen Theil des öligen Productes enthalten zu sein. Die Bedingungen der Bildung der festen oder flüssigen Verbindung sind nicht ermittelt.

Krystallisirtes Zweifach-Chlorwasserstoff-Citronenöl; salzsaurer Citronencamphor, Bichlorwasserstoff-Citren, salzsaures Citronyl von Blanchet und Sell, $C_{20}H_{16}.2HCl$. Diese Verbindung entsteht leicht bei Einwirkung von gasförmiger wie von flüssiger Salzsäure auf Citronenöl oder dessen krystallisirtes Hydrat. Durch Abwaschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus heissem Weingeist wird die Verbindung rein erhalten. Der Camphor krystallisirt in weissen Blättchen oder Säulen, welche angenehm gewürzhaft riechen; sie sind unlöslich in Wasser, lösen sich in 5,88 Thln. Alkohol von 0,806 specif. Gewicht, leicht in Aether, in flüchtigen wie in fetten Oelen. Der Citronenölcamphor ist optisch inactiv, er schmilzt bei 44°, sublimirt bei 50° ohne Zersetzung und siedet bei etwa 150°, wobei er sich zum Theil zersetzt, es entwickelt sich etwas Salzsäure und es destillirt ein erst bei 20° erstarrendes Oel. Chlorgas bildet ein Substitutionsproduct, $C_{20}H_{14}Cl_2.2HCl$. Durch Erhitzen mit Kali oder Kalk bildet sich ein inactives Camphen, das Citren von Soubeiran und Capitaine, Citronyl von Blanchet und Sell, $C_{20}H_{16}$. Das farblose, angenehm dem Citronenöl ähnlich riechende Oel ist optisch inactiv, von 0,85 specif. Gewicht; es ist leicht lös-

Digitized by Google

lich in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen und siedet bei 165°. Es bildet mit Chlorwasserstoff eine krystallisirende und eine flüssige Verbindung.

Flüssiges Zweifach-Chlorwaserstoff-Citronenöl, salzsaures Citrilen oder Citren, $C_{20}H_{16}.2HCl$. Diese Verbindung bleibt in der Mutterlauge, aus welcher sich der krystallisirte Camphor abgesetzt hat; durch Abkühlen auf — 10° (zur Abscheidung des festen Camphors) und durch Filtriren über Kreide und Thierkohle (zur Entfernung von freier Säure und Farbstoff) erhält man ein farbloses Oel, welches sich in Weingeist löst; Wasser scheidet es wieder ab unter Entziehung von etwas Salzsäure. Salzsäuregas verwandelt das Oel in eine krystallinische Masse, welche sich aus der Lösung in Alkohol nicht wieder in Krystallen, sondern als schweres Oel abscheidet. Der flüssige Camphor, durch Erhitzen mit Kalk zersetzt, giebt ein optisch inactives Oel, Citronyl, Citrilen von Soubeiran und Capitaine, Citryl von Blanchet und Sell, von 0,88 specifischem Gewicht; es siedet bei 168°, der Siedepunkt steigt aber bald höher.

Citronencamphor [1]). Diesen Namen hat das dem Terpin isomere oder damit identische Citronenölhydrat, wie auch das Citronenöl-Bichlorhydrat, endlich auch der aus dem Citronenöl beim Stehen an der Luft durch Einwirkung von Sauerstoff entstehende Körper. Die Zusammensetzung dieses letzteren Products entspricht nach Mulder's Analyse der Formel $C_{20}H_{18}O_{10}$, nach Berthelot's Analyse, $= C_{40}H_{31}O_{17}$ oder $2(C_{20}H_{15}O_8) + HO$.

Der Citronencamphor bildet farblose glänzende Krystalle, die schwach nach Citronenöl riechen, aber scharf schmecken und neutral reagiren; dieser Camphor löst sich reichlich in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether, sowie in Essigsäure; er krystallisirt leicht beim Erkalten der heiss gesättigten Lösungen. Er schmilzt bei etwa 44° (nach Berthelot über 100°), ist sublimirbar und destillirt über 100°.

Der Citronencamphor scheidet sich beim längeren Stehen des Citronenöls in halbgefüllten Flaschen ab, sowie aus dem weniger flüchtigen Theil des Oels beim Erkalten. Aus dem beim Destilliren des Citronenöls erhaltenen wässerigen Destillat scheidet er sich beim Erkalten auf — 8° krystallisirt ab; durch Mischen der alkoholischen Lösung mit Wasser und Verdunsten erhält man ihn rein.

Der Citronencamphor löst sich in Schwefelsäurehydrat, Wasser scheidet einen weissen harzartigen Körper ab; Salpetersäure zersetzt ihn beim Erhitzen. Er absorbirt nicht Chlorwasserstoffgas.

---

[1]) Boissenot, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 41, S. 434. Blanchet und Sell, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 6, S. 289. Mulder, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 17, S. 104. Berthelot, Annal. de chim et de phys. [3] Bd. 40, S. 36.

Digitized by Google

Pomeranzenschalenöl[1]).

Das aus den Schalen von *Citrus aurantium* durch Zerreissen und Auspressen oder Destilliren derselben mit Wasser erhaltene Oel, $C_{20}H_{16}$, ein dünnflüssiges, angenehm riechendes Oel von 0,83 bis 0,88 specif. Gewicht, welches die Löslichkeitsverhältnisse des Citronenöls zeigt, sein Drehungsvermögen ist $[\alpha] = + 126^{0}$; es siedet bei 180°. Es erleidet durch die verschiedenen Agentien ähnliche Veränderungen wie Terpentinöl oder Citronenöl; mit Chlorwasserstoffgas bildet es ein optisch inactives Bichlorhydrat, $C_{20}H_{16}.2HCl$, welches bei 50° schmilzt.

Bergamottöl.

Ein dem Citronenöl ähnliches flüchtiges Oel, welches aus den Fruchtschalen von *Citrus Bergamia* durch Zerreissen und Auspressen, oder durch Destilliren mit Wasser erhalten wird. Es riecht angenehm, und enthält hauptsächlich Camphen, $C_{20}H_{16}$; ausserdem sauerstoffhaltende Producte.

Es ist frisch destillirt farblos, färbt sich an der Luft bald gelblich; es riecht angenehm, schmeckt bitter, reagirt meistens sauer; es löst sich in $^1/_2$ Thl. Weingeist von 0,85 specif. Gewicht, leicht in Aether, ätherischen und fetten Oelen; sein specif. Gewicht = 0,87 bis 0,88; sein molekulares Rotationsvermögen = + 25°; bei der fractionirten Rectification polarisiren die ersten Destillate stärker als die folgenden; es siedet bei 183°. Es verharzt sich bei Zutritt von Luft, bildet mit Wasser und etwas Salpetersäure ein dem Terpentinöl isomeres und vielleicht damit identisches Product, $C_{20}H_{20}O_4$; das mit Salzsäuregas gesättigte Oel giebt bei der Destillation ein bei 185° siedendes farbloses Oel ($3C_{20}H_{16}.HCl + HO$ nach Ohme)[2]).

Limettöl[3]) (von *Citrus limetta*), Mandarinöl[4]) (von *Citrus bigaradia sinensis* und *myrtifolia*) und Apfelsinenöl[5]) (von *Citrus aurantium sinensis*), welche wie Citronenöl durch Zerreissen der Fruchtschalen und Auspressen erhalten werden, sind dem Citronenöl ähnlich; sie enthalten hauptsächlich Camphene: $C_{20}H_{16}$, und bilden mit Chlorwasserstoff zum Theil krystallisirbare Verbindungen.

Copaivaöl.

Das im Copaivabalsam enthaltene flüchtige Oel[6]). Zu den Camphenen gehörend: $C_{20}H_{16}$. Das Copaivaöl ist farblos, dünnflüssig, von

---

[1]) Soubeiran u. Capitaine, Journ. d. Pharm. Bd. 26, S. 65; Annal. d. Chem u. Pharm. Bd. 34, S. 319. Zeller, ätherische Oele. Stuttgart 1855. 2. Hft., S. 116; 3. Hft., S. 7. — [2]) Ohme, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 31, S. 316. Soubeiran u. Capitaine, Ebend. Bd. 34, S. 321, Bd. 35, S. 313, Zeller, Studien äther. Oele, Stuttgart 1855 2. Heft, S. 113; 3. Heft, S. 7. — [3]) Dumas, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 4, S. 434. Vohl, Archiv d. Pharm. Bd. 74, S. 16. — [4]) Luca, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 75, S. 187. — [5]) Völckel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 39, S. 120. — [6]) Blanchet, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 7, S. 156. Ader,

Digitized by Google

gewürzhaftem Geruch und bitterem Geschmack, von 0,88 bis 0,91 specif. Gewicht, es löst sich in 25 bis 30 Thln. Alkohol von 0,85 specif. Gewicht, und in $2\frac{1}{2}$ Thln. absolutem Alkohol, mit Aether und Schwefelkohlenstoff mischt es sich in allen Verhältnissen; sein Rotationsvermögen = — 34° und sein Siedepunkt nahe 250°.

Das Copaivaöl wird durch wiederholte Destillation des Copaivabalsams mit Wasser erhalten; es scheidet sich auch ab, wenn man 100 Thle. Balsam zuerst mit 100 Thln. Alkohol von 0,836 specif. Gewicht und 37 Thln. Natronlauge von 1,33 mischt, und das Ganze dann mit 150 Thln. Wasser verdünnt.

Das Copaivaöl wird an der Luft dickflüssig, wobei das specif. Gewicht bis zu 0,96 steigt. Chlor färbt es im Sonnenlicht, bei weiterer Einwirkung bildet sich eine weisse krystallinische Masse. Jod löst sich darin unter Erhitzung. Salpetersäure oxydirt es unter Bildung von harzartigen Substanzen. Rauchende Schwefelsäure bildet eine der Terpentinschwefelsäure analoge Säure. Es absorbirt Salzsäuregas und bildet damit ein krystallinisches Bichlorhydrat: $C_{20}H_{16} . 2\,HCl$, Chlorwasserstoff-Copaiven, Copahen oder Copaivyl, welches sich aus Alkohol umkrystallisiren lässt. Dieser Camphor ist geruchlos, löst sich schwer in heissem Alkohol, leicht in Aether; er schmilzt bei 77° und siedet bei 185°; längere Zeit auf 140° bis 150° erhitzt entwickelt er reichlich Salzsäure.

Das mit Salzsäuregas gesättigte Copaivaöl enthält neben der krystallisirbaren Verbindung auch ein flüssiges salzsaures Copaivaöl, Chlorwasserstoff-Copahilen; ein schwarzes dickflüssiges, dem Bibergeil ähnlich riechendes optisch unwirksames Oel, welches sich in Aether und in Weingeist löst.

Das Copaivaöl löst Phosphor und Schwefel und mischt sich mit Essigsäurehydrat und Blausäure.

Aus dem Paracopaivabalsam wird ein Paracopaivaöl $C_{20}H_{16}$ erhalten, welches wenig abweichende Eigenschaften zeigt; sein specif. Gewicht = 0,91; es polarisirt — 28,5° und siedet bei 252°; beim Kochen wird es aber allmälig dickflüssiger und verkohlt zuletzt; es löst sich auch in absolutem Alkohol schwer, leicht in Aether.

Wachholderöl.

Wachholderbeeröl[1]). *Oleum juniperi aethereum.* Das flüchtige Oel der Wachholderbeere, von *Juniperus communis.* Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}$.

Archiv d. Pharm. Bd. 30, S. 311. Soubeiran und Capitaine, Journ. de pharm. Bd. 26, S. 70. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 34, S. 321. Posselt, Ebendas. 69, S. 67. Zeller, Studien über äther. Oele. Stuttgart 1855, 2. Heft, S. 119.

[1]) Blanchet, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 7, S. 165. Soubeiran und Capitaine, Ebend. Bd. 34, S. 325. Dumas, Ebendas. Bd. 15, S. 158. Zaubser, Buchn. Repert. Bd. 22, S. 415. Buchner, Ebendas. Bd. 22, S. 425. Steer, Chem. Centralbl. 1856, S. 950. Zeller, Aether. Oele, Stuttgart 1855. 2. Hft., S. 123, 3. Hft. S. 165.

Digitized by Google

Das Oel ist dünnflüssig, farblos oder gelblich, zuweilen grünlich oder bräunlichgelb, von starkem eigenthümlichen Geruch und gewürzhaftem, brennendem Geschmack; von 0,85 bis 0,88 specif. Gewicht; es löst sich kaum in Wasser, ertheilt ihm aber seinen Geruch und Geschmack; es löst sich wenig in Weingeist von 0,85 specif. Gewicht; mit $^1/_2$ Thl. absolutem Alkohol (das flüchtigere Oel mit 1 Thl.) giebt es eine klare, mit 1 (das flüchtigere mit etwas mehr als 1 Thl.) bis 10 Thln. eine trübe Lösung. Sein Rotationsvermögen ist = — 3,5°; es beginnt bei 155° zu sieden, zwischen 155° und 163° geht ein flüchtiges Oel über; der Siedepunkt des Rückstandes steigt zuletzt bis 280°. Das gewöhnliche Oel ist ein Gemenge zweier Camphene, eines flüchtigen farblosen und eines weniger flüchtigen gelblichen Oels; aus unreifen Beeren werden beide Oele erhalten, die reifen Wachholderbeeren geben hauptsächlich das weniger flüchtige Oel.

Man stellt das Wachholderöl durch Destillation der zerquetschten Beeren mit Wasser dar; nach Steer sollen die ganzen Beeren zuerst mit Wasser ausgezogen und der Rückstand mit Wasser destillirt werden[1]).

Das Wachholderöl nimmt an der Luft Sauerstoff auf und setzt beim längeren Stehen dann farblose, durchsichtige, tafelförmige Krystalle von Wachholdercamphor ab, die Krystalle lösen sich vollständig in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether; sie sind auch in Essigsäure und wässerigem Ammoniak löslich; der Camphor schmilzt beim Erhitzen und ist ohne Zersetzung sublimirbar.

In Berührung mit Wasser von 40° bildet das Oel ein Hydrat, das sich in feinen Nadeln abscheidet, welche die Eigenschaften des Terpins zeigen. Gegen Chlorkalk oder Bromkalk verhält Wachholderöl sich wie Terpentinöl; mit Brom und Wasser in Berührung nimmt es etwa 4 At. Brom unter Entfärbung auf; mit Jod explodirt das Oel unreifer Beeren heftig, das von reifen Beeren nicht. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in ein gelbes Harz, Schwefelsäure in eine bräunlichrothe zähe Masse. Wässeriges Kalihydrat verwandelt es allmälig in Wachholderölhydrat.

Mit Salzsäuregas gesättigt bildet es nach der Behandlung mit Kreide und Kohle ein farbloses Oel: $3\,C_{20}H_{16} + 4\,HCl$, von 1,029 specif. Gewicht, das selbst bei — 20° nicht fest wird; sein Drehungsvermögen ist — 2,8°.

Wachholderöl wird als harntreibendes Mittel benutzt; innerlich genommen ertheilt es dem Harn Veilchengeruch. Wachholderbranntwein oder Genever ist eine Lösung des Oels in Branntwein.

---

[1]) Die Ausbeute an Oel wird von 0,6 bis zu 1,5 Proc. angegeben; nach Steer geben die ganzen Beeren unmittelbar destillirt 0,4 Proc., zuerst mit Wasser ausgezogen und dann destillirt 0,75 Proc. Oel.

Digitized by Google

Sadebaumöl.

Sabinaöl, Sevenbaumöl. *Oleum sabinae.* Das ätherische Oel der Blätter der jungen Zweige, Aeste und der Beeren von *Juniperus sabina*[1]). Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}$. Es ist farblos oder gelblich; hat den durchdringenden Geruch der Pflanze und schmeckt gewürzhaft brennend; sein specif. Gewicht ist 0,91 bis 0,94; es löst sich in jeder Menge von absolutem Weingeist; mit 2 Thln. Weingeist von 0,85 giebt es eine klare, mit 3 Thln. oder mehr eine opalisirende Lösung; es siedet bei 155° bis 161°. Durch Chlorkalk oder Bromkalk wird es wie Terpentinöl zersetzt; mit Jod verpufft es; durch concentrirte Salpetersäure wird es zersetzt; concentrirte Schwefelsäure bräunt es und bildet zugleich ein nach Thymian riechendes flüchtiges Oel.

Petersilienöl.

Oleum petroselini[2]). Das flüchtige Oel des Petersiliensamens von *Apium petroselinum.* Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}$. Ein farbloses oder grünlichgelbes Oel vom Geruch der Petersilie und gewürzhaftem Geschmack, von 1,01 bis 1,14 (0,992 bei 15° nach Gladstone) specif. Gewicht, es löst sich in $2^1/_2$ bis 3 Thln. Weingeist von 0,85 specif. Gewicht, in absolutem Alkohol in jedem Verhältniss; es wird in der Kälte dickflüssig und scheidet zuweilen Stearopten ab. Es siedet bei 160° bis 170°, und polarisirt links. Das Oel wird durch Destillation des Petersiliensamens mit Wasser dargestellt. Beim Kochen für sich wird es dickflüssig; es verpufft mit Jod, wird durch Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzt und absorbirt Salzsäuregas.

Elemiöl[3]).

Das durch Destillation von Elemiharz mit Wasser erhaltene Oel: $C_{20}H_{16}$. Es ist wasserhell und dünnflüssig, riecht eigenthümlich, schmeckt scharf; es hat das specifische Gewicht 0,85 und das Rotationsvermögen — 90°; es siedet bei 166° und löst sich in Alkohol und Aether. Es wird durch Einwirkung von Chlor, von Jod oder Salpetersäure zersetzt; durch Erhitzen mit Kalihydrat wird es in ein braunes Harz umgewandelt. Es

---

[1]) Dumas, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 15, S. 158. Winckler, Buchn. Repert. [2] Bd. 42, S. 330. Zeller, Aether. Oele, Stuttgart 1855, 2. Hft., S. 121; 3. Hft., S. 161. Nach Zeller giebt frisches Kraut $1^1/_3$ Proc., getrocknetes 2 Proc. und frische Beeren 10 Proc. Oel. — [2]) Löwig und Weidmann, Poggend. Annal. Bd. 46, S. 53. Zeller, Studien über äther. Oele, Stuttgart 1855, 2. Hft., S. 37; 3. Hft., S. 51; im Mittel geben 1000 Thle. Samen 15 bis 16 Thle. Oel. — [3]) Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 35, S. 304. Deville, Ebendas. Bd. 71, S. 352; Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 27, S. 88.

Digitized by Google

absorbirt Chlorwasserstoffgas und bildet ein flüssiges und ein krystallisirbares Bichlorhydrat: $C_{20}H_{16} . 2 HCl$, welches letztere farblose Krystalle bildet und optisch unwirksam ist.

Pfefferöl.

Oleum piperis[1]). Das ätherische Oel des schwarzen und weissen Pfeffers, durch Destillation mit Wasser erhalten, $C_{20}H_{16}$. Ein farbloses, dünnflüssiges Oel vom Geruch des Pfeffers, aber milderem Geschmack, von 0,89 specif. Gewicht; es siedet gegen 170°. Es wird durch Salpetersäure oder Schwefelsäure zersetzt und absorbirt Chlorwasserstoffgas unter Schwärzung.

Borneen.

Valeren[2]). Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}$. Dieses Oel macht den Hauptbestandtheil des flüssigen Borneocamphors aus, des sogenannten Camphoröls, von *Dryobalanops camphora* (von Borneo und Sumatra stammend). Es wird auch durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Borneol oder festen Borneocamphor erhalten. Der aus dem Valerianöl abgeschiedene Kohlenwasserstoff ist auch als Valeren bezeichnet; dieses wie auch das im Krappfuselöl enthaltene Camphen $C_{20}H_{16}$ sind dem Borneen jedenfalls sehr ähnlich, ob auch wirklich identisch damit, ist noch nicht festgestellt.

Borneen ist ein dünnflüssiges farbloses oder gelbliches Oel, eigenthümlich, dem Terpentinöl ähnlich, aber angenehmer riechend; es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; das Rotationsvermögen des Borneens aus Camphoröl = — 39°, sein specifisches Gewicht = 0,91 gefunden (es enthielt noch etwas Borneol); es siedet bei 160° bis 165°.

Das Borneen wird aus dem Camphoröl durch fractionirte Destillation, aus dem Borneocamphor ($C_{20}H_{18}O_2$) durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid oder Zinkchlorid dargestellt ($C_{20}H_{18}O_2 - 2 HO = C_{20}H_{16}$); bei der Rectification von Valerianöl geht zuerst hauptsächlich Valeren über; durch Destillation des Oels über schmelzendem Kalihydrat geht unter 200° reines Valeren über. Der flüchtigere Theil des Krappfuselöls giebt über Kalihydrat und Chlorcalcium rectificirt dasselbe Camphen.

Reines Borneen wird durch trocknes Sauerstoffgas nicht verändert; unreines Borneen aus Camphoröl absorbirt rasch Sauerstoff, es bildet sich

[1]) Dumas, Journ. f. prakt. Chem. u. Pharm. Bd. 4, S. 435. Soubeiran und Capitaine, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 34, S. 326. Nach Lecanu gaben 1000 Thle. Pfeffer 10 bis 11 Thle. Oel. — [2]) Pelouze, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 40, S. 327. Gerhardt, Ebendas. Bd. 45, S. 29. Pierlot, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 56, S. 291. Jeanjean, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 101, S. 94. Chem. Centralbl. 1856, S. 575.

Digitized by Google

ein Oxyd $C_{20}H_{16}O_4$; beim Erhitzen mit Salpetersäure wird Borneen zersetzt, aus unreinem, nicht aus reinem Borneen entsteht hierbei gewöhnlicher Laurineencamphor. Brom zersetzt es unter Entwickelung von Bromwasserstoff. Schmelzendes Kalihydrat verändert es nicht; wässerige Kalilauge, rascher in wässerigem Weingeist gelöstes Kali verwandeln Borneen bei längerem Stehen in Borneol. Borneen absorbirt gerade so viel Chlorwasserstoffgas wie Terpentinöl; die Verbindung ist krystallisirbar.

Camphoröl. Das von Pelouze[1]) untersuchte Camphoröl von *Dryobalanops camphora* enthält neben Borneen und etwas Borneol 5 bis 6 Proc. einer harzartigen Substanz.

Das Camphoröl, welches Martius aus China[2]) erhielt, seiner Angabe nach von *Laurus camphora* stammend, ist ein gelbes Oel von 0,94 specif. Gewicht, es giebt auf — 10⁰ erkältet festen Camphor; bei der Rectification wird noch mehr Camphor und ein flüchtiges nach Camphor und Cajeputöl riechendes Oel: $C_{20}H_{16}O$ von 0,91 specif. Gewicht erhalten, welches bei der Behandlung mit Salpetersäure in Camphor umgewandelt wird.

Tolen.

Das flüchtige Oel des Tolubalsams[3]) (s. d. Art.). Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}$. Ein farbloses dünnflüssiges Oel von pferfferartigem Geruch und stechendem Geschmack, von 0,86 specif. Gewicht, welches gegen 160⁰ bis 170⁰ siedet und an der Luft sich leicht verharzt.

Das Tolen wird aus dem Tolubalsam durch Destillation mit Wasser erhalten.

Neroliöl.

Orangenblüthöl[4]). *Oleum neroli*, *Oleum florum aurantiorum*[5]). Das aus den Blüthen von *Citrus aurantium* durch Destillation mit Wasser erhaltene ätherische Oel. Ein wasserhelles, dünnflüssiges, meist gelb- bis bräunlichroth gefärbtes Oel von 0,85 bis 0,90 specif. Gewicht, von feinem, angenehmen Geruch, es giebt mit 1 bis 3 Thln. Alkohol von 0,85 specif. Gewicht eine klare, blauschillernde Lösung, welche bei Zusatz von mehr Alkohol trübe wird. Das Oel polarisirt rechts; Jod zersetzt es unter

---

[1]) Pelouze, s. oben. — [2]) Martius und Ricker, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 27, S. 60; Buchn. Repert. Bd. 1, S. 541. Macfarlane, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 31, S. 72. Vergl. Mulder, Ebendas. Bd. 31, S. 71; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 17, S. 106. — [3]) Deville, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 3, S. 151. E. Kopp, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 64, S. 372. Scharling, Ebendas. Bd. 97, S. 71. — [4]) Bonastre, Journ. de pharm. Bd. 11, S. 529. Boullay, Ebendas. Bd. 14, S. 496. Plisson, Ebendas. Bd. 15, S. 152; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 40, S. 88. Gladstone, Jahresber. 1863, S. 546 und 548. Zeller, Studien über äther. Oele, 2. Hft., Stuttgart 1855, S. 114. — [5]) Eine geringere Sorte dieses Oels wird als *Oleum petits grains* bezeichnet.

Digitized by Google

Erhitzung. Es enthält ein sauerstofffreies Oel, welches bei nahe 175° überdestillirt, während sauerstoffhaltendes Oel zurückbleibt, welchem die Fluorescenz und der eigenthümliche Geruch zukommt. Beim längeren Aufbewahren des Oels oder beim Verdunsten der weingeistigen Lösung scheidet sich ein Stearopten, Nerolicamphor, Auradine, in weissen perlmutterglänzenden Krystallen ab, die wie Neroliöl riechen, nach Plisson bei 55° (nach Boullay bei 100°) schmelzen und bei höherer Temperatur sublimiren; das Stearopten löst sich leicht in heissem Weingeist, Terpentinöl und Essigsäure, reichlich in Aether. Die Zusammensetzung des Nerolicamphors, ob er Sauerstoff enthält oder nicht, ist zweifelhaft.

Cajeputöl.

Oleum cajeputi. Das in den Blättern von *Melaleuca leucadendron*, einem auf den Molukken wachsenden Baum, enthaltene ätherische Oel[1]). Es ist dünnflüssig, hellgrün, von eigenthümlichem aromatischem, camphorartigem Geruch und brennendem camphorartigen Geschmack. Es hat ein specif. Gewicht von 0,92 bis 0,97; bei rectificirtem Oel ist es 0,91 bis 0,92. Es löst sich leicht in Weingeist oder Aether und siedet bei 175°. Es ist optisch unwirksam.

Gewöhnliche Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht auf Cajeputöl; durch Einwirkung starker oder erhitzter Säure bildet sich hauptsächlich Oxalsäure; rauchende Schwefelsäure giebt ein braunes über 360° siedendes Oel. Verdünnte Schwefelsäure verwandelt das Oel bei längerer Berührung damit in einen dem Terpin isomeren krystallinischen, in siedendem Weingeist leicht löslichen Körper: $C_{20}H_{22}O_6$. Flüssiger wie gasförmiger Chlorwasserstoff bildet mit Cajeputöl, welches sich bei Einwirkung der Säure zuerst violett färbt, eine krystallisirbare Verbindung, die aber leicht zerfliesst und die beim Lösen in Wasser oder Alkohol salzsäurefreie Krystalle giebt. Beim Behandeln von Cajeputöl mit Alkohol und Salzsäure entsteht krystallisirbares Bichlorhydrat, $C_{20}H_{16} . 2HCl$, das sich in kochendem Alkohol und in Aether leicht löst, bei 55° schmilzt und bei der Destillation sich zersetzt, wobei sich auch Monochlorhydrat, $C_{20}H_{16} . HCl$, bildet.

Bei Behandlung von Cajeputöl mit verdünnter Salpetersäure und Chlorwasserstoffgas bildet sich ein braunes Oel, $C_{20}H_{16}Cl_2$. Aus Cajeputöl und Brom werden durch Umkrystallisiren aus Alkohol fettglänzende Krystalle, $C_{20}H_{16}Br_4$, erhalten, welche durch siedende Kalilauge nicht verändert werden und bei der Destillation krystallinische Producte liefern.

Jod löst sich in Cajeputöl unter schwacher Erwärmung aber ohne Explosion, es scheiden sich Krystalle ab von $C_{20}H_{18}JO$, die nach dem

[1]) Blanchet, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 7, S. 161. Stickel, Ebendas. Bd. 19, S. 214. Leverköhn, Buchn. Repert. Bd. 34, S. 129. Guibourt, Ebendas. Bd. 39, S. 261. Zeller, Studien über äther. Oele. Stuttgart 1855, 2. Hft. S. 80. Schmidl, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 82, S. 189.

Digitized by Google

Umkrystallisiren aus Alkohol gelbgrün und metallischglänzend sind; sie zerfliessen allmälig, schmelzen bei 80°, zersetzen sich aber leicht beim Erhitzen. Beim Mischen der Lösungen von Phosphor, Cajeputöl und Jod in Schwefelkohlenstoff scheiden sich schwarze metallischglänzende Nadeln von Jodhydratverbindung, $C_{20}H_{16} . HJ$, ab, welche sich in Alkohol und Aether lösen und durch siedende Kalilauge nicht zersetzt werden.

Das Cajeputöl ist ein Gemenge verschiedener flüchtiger Oele; bei der Destillation geht der grössere Theil als klares farbloses Oel bei etwa 175° über; indem der Siedepunkt steigt, geht das letzte Oel erst bei 250° über. Das bei 175° siedende Oel von 0,90 specif. Gewicht ist $C_{20}H_{18}O_2$, vielleicht das dem Terpin isomere Cajeputenbihydrat $C_{20}H_{16} . 2HO$, welches an der Luft sauer wird und bei Einwirkung von wässerigem oder schmelzendem Kali salzartige Verbindungen bilden soll; in Dampfform über rothglühenden Natron-Kalk geleitet bildet es ein hellgelbes, bei nahe 185° siedendes Oel, $C_{26}H_{24}O_2$ (?); nach dem Vermischen mit Schwefelsäurehydrat und Wasser versetzt giebt es ein Oel, $C_{20}H_{17}O$, vielleicht dem Terpinol isomeres Cajeputenmonohydrat, $C_{20}H_{16} . HO$, welches bei 170° ungefähr siedet.

Wenn der flüchtigere Theil des Cajeputöls, $C_{20}H_{18}O_2$, wiederholt über wasserfreie Phosphorsäure destillirt wird, so wird durch fractionirte Rectification ein Kohlenwasserstoff: Cajeputen, $C_{20}H_{16}$, erhalten, ein farbloses, nach Hyacinthen riechendes Oel von 0,85 specif. Gewicht, das in Alkohol unlöslich, in Aether löslich ist und mit Chlorwasserstoffgas keine krystallinische Verbindung bildet.

Durch die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid bildet sich neben Cajeputen das isomere und ähnliche Isocajeputen, welches 0,86 specif. Gewicht hat und bei 177° siedet, und das wahrscheinlich polymere Paracajeputen, ein dickflüssiges, citronengelbes, blau fluorescirendes Oel, welches sich in Aether, aber nicht in Alkohol oder Terpentinöl löst und bei 310° siedet.

Wie angegeben ist das Cajeputöl grünlich gefärbt, diese Färbung rührt zuweilen von einem Gehalt an Kupfer her und die Farbe ist dann dunkler; das reine kupferfreie Oel ist jedoch an und für sich schon grünlich.

Rosmarinöl.

Oleum rosismarini, *Ol. anthos*[1]). Das aus dem Rosmarinkraut durch Destillation mit Wasser erhaltene ätherische Oel, im reinen Zustande farblos und dünnflüssig, von eigenthümlich durchdringendem camphorartigen Geruch, von 0,88 bis 0,91 specif. Gewicht; es polarisirt links, löst sich in gleichen Theilen oder mehr Alkohol von 0,85 specif. Gewicht klar auf; es siedet über 160°. Es besteht im reinen Zustande grösstentheils aus Camphen; durch Rectification mit Wasser wird ein Oel, $C_{20}H_{16} . HO$

[1]) Kane, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 32, S. 284. Vohl, Archiv d. Pharm. [2] Bd. 74, S. 16. Zeller, Studien über äther. Oele, 2. Hft., Stuttgart 1855, S. 96.

Digitized by Google

erhalten. Beim Stehen an der Luft, sowie beim Destilliren über Kalihydrat bildet sich ein krystallisirendes Stearopten. Durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure wird ein lauchartig riechendes Oel, $C_{20}H_{16}$ von 0,87 specif. Gewicht und bei 175° siedend erhalten. Durch Oxydation mit Chromsäure soll sich eine Säure, Limettsäure, $C_{11}H_4O_6$ bilden. Das Oel absorbirt Salzsäuregas und wird durch Jod unter Erhitzung zersetzt.

Lavendelöl.

Oleum lavendulae[1]). Das ätherische Oel von *Lavendula angustifolia*, durch Destillation der Blüthen mit Wasser erhalten. Ein blassgelbes, dünnflüssiges Oel von 0,87 bis 0,94 specif. Gewicht, von angenehmem Lavendelgeruch und gewürzhaft brennendem Geschmack; es polarisirt links und siedet über 180°. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in starkem, in jedem Verhältniss in absolutem Alkohol, in Aether, in flüchtigen und fetten Oelen; es erhitzt sich auf Zusatz von Jod; mit Chlorkalk destillirt giebt es Chloroform; bei Gegenwart von Wasser nimmt es etwa 4 At. Brom unter Entfärbung auf; es absorbirt reichlich Ammoniakgas und Salzsäuregas, ohne mit letzterem ein krystallisirbares Product zu bilden. Das Lavendelöl ist ein Gemenge verschiedener flüchtiger Oele und enthält in wechselnder Menge Stearopten; nach Kane ist die Zusammensetzung eines bei 185° destillirenden Oels nahe $C_{20}H_{16}.3HO$, des bei 188° destillirten Theils nahe $2(C_{20}H_{16}).3HO$. Das Lavendelöl soll zuweilen eine krystallinische Substanz absetzen, welche dieselben Eigenschaften zeigt wie gewöhnlicher Camphor.

Spicköl, *Oleum spicae*, eine geringere Sorte des Lavendelöls aus den Blüthen und Blättern von *Lavandula latifolia* im südlichen Frankreich dargestellt, riecht weniger angenehm als Lavendelöl, mehr terpentinölartig.

Salveiöl.

Oleum salviae[2]). Das ätherische Oel des Krauts von *Salvia officinalis*. Ein dünnflüssiges, grünlichgelbes oder bräunliches Oel von salbei- und camphorartigem Geruch und Geschmack, von 0,87 bis 0,92 specif. Gewicht, es löst sich in gleichem Gewicht Alkohol von 0,85 specif. Gewicht und siedet bei nahe 130°, der Siedpunkt steigt über 150°. Das Salbeiöl ist ein Gemenge von verschiedenen Oelen; es enthält wenig Kohlenwasserstoff; das sauerstoffhaltende Oel scheint zum Theil $C_{20}H_{16}.HO$ zu sein. Beim Stehen bei Luftzutritt bildet sich Salbeicamphor, eine weissliche, dem

[1]) Saussure, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 3, S. 163. Kane, Ebendas. Bd. 32, S. 287. Bell, Pharm. Centralbl. 1849, S. 191. Zeller, Studien über äther. Oele. 2. Hft., Stuttgart 1855, S. 105. — [2]) Herberger, Buchn. Repert. Bd. 34, S. 131. Rochleder, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 44, S. 4. Zeller, Studien über äther. Oele, 2. Hft., Stuttgart 1855, S. 91.

Digitized by Google

Terpentincamphor ähnlich riechende Masse, welche bei nahe 35° schmilzt, sich in 5 Thln. Alkohol, leicht in Aether und Terpentinöl, schwierig in Wasser löst.

Calmusöl.

Oleum radicis calami[1]). Das ätherische Oel der Wurzel von *Acorus calamus*. Das Oel ist blassgelb, an der Luft wird es allmälig rothbraun und dickflüssig; es hat den eigenthümlichen Geruch der Wurzeln und schmeckt brennend gewürzhaft; das specif. Gewicht ist von 0,89 bis 0,98; es polarisirt rechts, löst sich schon in Alkohol von 0,85 in jedem Verhältniss, leicht in Aether, flüchtigen und fetten Oelen.

Bei der fractionirten Destillation des Oels geht zuerst ein sehr flüchtiges Oel über, wahrscheinlich Camphen, $C_{20}H_{16}$; später geht ein bei 195° siedendes sauerstoffhaltendes Oel vom Geruch des rohen Calmusöls über, und es bleibt ein Rückstand, der bei 260° siedet, dabei sich aber zersetzt.

Nach Gladstone besteht es fast ganz aus einem bei 260° siedendem Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich $C_{30}H_{24}$, zuletzt geht eine kleine Menge eines blauen, nicht näher untersuchten Körpers über.

Corianderöl.

Das ätherische Oel des Samens von *Coriandrum sativum*[2]). Ein farbloses oder gelbliches Oel, den eigenthümlichen Geruch des Samens zeigend, und gewürzhaft, nicht brennend schmeckend; das Oel hat ein specif. Gewicht von 0,86 bis 0,87 bei 14°, es ist leicht in Alkohol, in Aether, in flüchtigen und fetten Oelen löslich; es siedet bei etwa 150°, explodirt mit Jod heftig und wird durch Schwefelsäurehydrat oder Salpetersäure zersetzt.

Das Corianderöl ist ein Gemenge verschiedener Oele und hat daher auch wohl nicht immer die gleiche Zusammensetzung; bei fractionirter Destillation unterhalb des Siedpunktes geht zuerst ein Oel, $C_{20}H_{18}O_2$ über (isomer mit Borneol); später, $C_{40}H_{33}O$; beide Oele geben mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt unter Abgabe der Elemente des Wassers ein widerlich riechendes Camphen, $C_{20}H_{16}$.

Das Corianderöl giebt mit Salzsäuregas gesättigt eine flüssige Verbindung, $C_{40}H_{33}O + 2HCl$ oder $C_{40}H_{32} + HO + 2HCl$.

Muscatblüthöl.

Macisöl. *Oleum macidis*[3]). Das ätherische Oel der Muscatblüthe, dem Arillus der Früchte von *Myristica aromatica*. Ein farbloses oder

---

[1]) Schnedermann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 41, S. 374. Zeller, Eigenschaften der äther. Oele. Stuttgart 1855. S. 17. Gladstone, Jahresber. 1863, S. 547. — [2]) Trommsdorff, Archiv d. Pharm. [2] Bd. 2, S. 114. Kawalier, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 58, S. 226; Pharmac. Centralbl. 1852, S. 746. — [3]) Henry, Buchn. Repert. Bd. 18, S. 105. Bley, Ebendas. Bd. 48, S. 94. Schacht, Chem. Centralbl. 1863, S. 262.

Digitized by Google

gelbliches Oel von angenehmem Muscatgeruch und anfangs mildem, hernach brennendem Geschmack, von 0,92 bis 0,95 specif. Gewicht; es polarisirt rechts, löst sich wenig in Wasser, in 6 Thln. Alkohol von 0,85 specif. Gewicht, mischt sich in jedem Verhältniss mit absolutem Alkohol und Aether; es fängt bei 160⁰ an zu sieden, der Siedepunkt steigt über 200⁰, der grössere Theil des Oels destillirt unter 180⁰. Jod fulminirt mit dem Oel.

Das Muscatblüthöl ist ein Gemenge eines Kohlenwasserstoffs Macen, mit einem sauerstoffhaltenden Oel.

Das Macen, $C_{20}H_{16}$, wird durch wiederholte fractionirte Destillation des Oels aus dem flüchtigeren zwischen 160⁰ und 162⁰ destillirten Antheil durch längere Behandlung mit Chlorcalcium und Rectificiren erhalten. Es ist ein dünnflüssiges, farbloses, thymianartig riechendes Oel von 0,85 specif. Gewicht, es löst sich leicht in Alkohol oder Aether und siedet bei 160⁰. Mit Jod fulminirt es heftig. Es absorbirt Chlorwasserstoffgas und bräunt sich damit; das Product polarisirt links und ist selbst bei — 10⁰ noch flüssig; wird es destillirt und das Destillat in Alkohol gelöst, so krystallisirt weisses Macenchlorhydrat, $C_{20}H_{16}.HCl$, welches camphorartig riecht und sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löst. Brom zersetzt das Macen, es bildet sich ein öliges Product, Tribrommacen, $C_{20}H_{13}Br_3$; bei überschüssigem Brom Tetrebrommacen, $C_{20}H_{12}Br_4$, ein goldgelbes dickflüssiges Oel von angenehmem ätherischen Geruch, welches sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löst. Jod verwandelt Macen unter Erhitzung, die aber weniger stark als bei Brom ist, in eine dunkelgrüne ölige Flüssigkeit, welche sich beim Destilliren zersetzt.

Der sauerstoffhaltende Bestandtheil des Muscatblüthöls ist in dem bei 180⁰ bleibendem Rückstand enthalten; seine Zusammensetzung ist $C_{40}H_{34}O_2$; er enthält danach die Bestandtheile von Macen + Wasser $2(C_{20}H_{16}.HO)$. Durch wiederholte Destillation über wasserfreie Phosphorsäure wird ihm Wasser entzogen unter Bildung von Macen.

Ingweröl.

Oleum zingiberis[1]). Das ätherische Oel der Ingwerwurzel. Ein gelbliches dünnflüssiges Oel von dem eigenthümlichen Geruch des Ingwers und gewürzhaft brennendem Geschmack, von 0,89 specif. Gewicht; das Oel siedet unter Zersetzung bei 246⁰. Erhitzt man das Oel auf 150⁰, so geht ein farbloses Oel über, welches nahe der Formel $C_{20}H_{17}O$ entspricht.

Durch Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid giebt das Ingweröl ein gelbliches Camphen, $C_{20}H_{16}$. Mit Salzsäuregas behandelt, giebt das Ingweröl ein flüssiges Chlorhydrat, $4\,C_{20}H_{16}.3HCl$ (?).

---

[1]) Morin, Buchn. Repert. Bd. 20, S. 376. Papousek, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 58, S. 228.

Hopfenöl[1]).

Das durch Destillation von Hopfen mit Wasser erhaltene ätherische Oel. Ein farbloses oder gelbliches Oel, welches rechts polarisirt, von 0,91 specif. Gewicht; es ist sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Bei fractionirter Destillation, am besten über weingeistigen Kali, geht bei 125° bis 175° ein flüchtiges Camphen, $C_{20}H_{16}$, über, während bei 210° ein sauerstoffhaltendes Oel, $C_{20}H_{18}O_2$ (?), destillirt; nach Will und Payrn ist dieses letztere Oel aber schwefelhaltend, Wagner fand es schwefelfrei; beim Destilliren mit Chlorzink giebt es Camphen $C_{20}H_{16}$.

Osmitesöl.

Das ätherische Oel von *Osmitopsis astericoides*[2]), einer südafrikanischen Pflanze. Zusammensetzung: $C_{20}H_{18}O_2$. Ein gelbliches Oel von durchdringendem unangenehmen Geruch nach Camphor und Cajeputöl von 0,93 specif. Gewicht, es löst sich kaum in Wasser, in jedem Verhältniss in Aether und Alkohol und siedet bei 176° bis 178°; es verändert sich nicht durch kalte Salpetersäure und löst Jod ohne Explosion.

Sauerstoffhaltende flüchtige Oele.

Es lässt sich eine scharfe Grenze zwischen den sauerstofffreien und sauerstoffhaltenden Oelen nicht ziehen; manche der letzteren sind durch Aufnahme der Elemente des Wassers aus Kohlenwasserstoff entstanden; die letzteren der schon besprochenen Oele geben davon Beispiele. Die sauerstoffhaltenden Oele sind überdies häufig gemengt mit sauerstofffreien Oelen; dass sie ihrer Constitution nach verschiedenen Classen von Verbindungen angehören, so den Alkoholen, Aldehyden u. s. w., ist schon früher (S. 255) angeführt.

Anisöl.

Oleum anisi[3]). Das flüchtige Oel des Samens von *Pimpinella Anisum*.

Es wird durch Destillation des Samens mit Wasser erhalten, im Grossen hauptsächlich aus der Spreu, 100 Thle. des Samens geben 1,8 bis 2,0 Thle. Oel; 100 Thle. Spreu = 0,6 Thle. Oel. Ein je nach Alter farbloses oder gelbliches, weniger oder mehr dickflüssiges Oel, welches den

[1]) Payrn und Chevallier, Journ. de pharm. [2] Bd. 8, S. 214 und 533. Wagner, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 58, S. 351. Personne, Pharm. Centralbl. 1854, S. 228. — [2]) v. Gorup-Besanez, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 89, S. 214. — [3]) Blanchet und Sell, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 6, S. 288. Cahours, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 2, S. 274; Bd. 14, S. 489; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 24, S. 337; Bd. 36, S. 421. Laurent, Compt. rend. Bd. 10, S. 531; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 27, S. 232. Gerhardt, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 7, S. 292; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 36, S. 267.

Digitized by Google

eigenthümlichen aromatischen Geruch und Geschmack des Samens zeigt; von 0,98 bis 0,99 specif. Gewicht, wenn es älter ist zuweilen schwerer als Wasser; es löst sich wenig in Wasser, so viel jedoch, dass dieses Geruch und Geschmack annimmt; es löst sich in 3 bis 4 Thln. Alkohol von 0,84 specif. Gewicht, mischt sich aber in jedem Verhältniss mit absolutem Alkohol, mit Aether, mit fetten und flüchtigen Oelen. Das Anisöl ist ein Gemenge von Stearopten und Eläopten in wechselnden Verhältnissen, es erstarrt meistens bei + 6° bis 10°, zuweilen selbst schon bei 15°, einmal krystallisirt schmilzt es meistens erst bei 17° bis 18°; älteres Oel krystallisirt häufig weniger leicht als frisches Oel; manches Oel enthält bis zu 0,8 bis 0,9 Stearopten, gewöhnlich um so mehr, je schwerer es ist.

Durch Auflösen von Chinin mit Anisöl in heissem Alkohol wird eine in grossen Krystallen sich abscheidende Verbindung erhalten, $2C_{40}H_{24}N_2O_4 . C_{20}H_{12}O_2 + 4HO$; die Verbindung verliert beim Erhitzen das Wasser und das Anisöl; Säuren entziehen das Chinin[1]).

Der flüchtigste Theil des Anisöls besteht hauptsächlich aus flüssigem Anethol, $C_{20}H_{12}O_2$, welches optisch inactiv, aber nicht näher untersucht ist. Das Stearopten, der **Aniscamphor** oder krystallisirbares Anethol ist mit dem flüssigen Theil isomer, seine Formel, $C_{20}H_{12}O_2$; es wird durch Auspressen des krystallisirten Oels zwischen Papier und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die rationelle Formel ist vielleicht: $C_{12}H_4(C_6H_4)O . C_2H_3O$, d. i. der Methyläther von Allylphenol[2]).

Der Aniscamphor krystallisirt in weissen, spröden, perlmutterglänzenden Blättchen von 1,04 specif. Gewicht bei 12°; er riecht schwächer als das flüssige Oel, ist optisch inactiv, löst sich etwas leichter in kochendem als in kaltem Wasser, leicht in starkem Alkohol, in jedem Verhältniss in Aether; er ist in 10 Thln. heissem Terpentinöl oder Mandelöl löslich und krystallisirt beim Erkalten zum Theil heraus. Das Anethol schmilzt bei 21° und siedet bei 232°. Es absorbirt schon bei gewöhnlicher Temperatur Chlorwasserstoffgas und bildet eine flüssige Verbindung, $C_{20}H_{12}O_2 . HCl$.

Der Aniscamphor absorbirt leicht Chlor und wird dadurch zersetzt, es bilden sich Substitutionsproducte, $C_{20}H_9Cl_3O_2$ und $C_{20}H_8Cl_4O_2$, vielleicht noch andere. Phosphorperchlorid bildet ein in Wasser unlösliches, nicht ohne Zersetzung flüchtiges Oel, $C_{20}H_{12}Cl_2$.

Brom bildet wie Chlor Substitutionsproducte; das **Tribromanethol**, Bromanisol von **Cahours**, $C_{20}H_9Br_3O_2$ bildet farblose, glänzende Krystalle. Beim Erhitzen von Aniscamphor mit starker Jodwasserstoffsäure (bei 127° siedend) bildet sich ein harzartiger Rückstand, und unter den flüchtigen Producten findet sich Methyljodür. Der Aniscamphor löst sich in 3 bis

---

[1]) **Hesse**, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 123, S. 382. — [2]) **Ladenburg** und **Leverkus**, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 141, S. 260; Chem. Centralbl. 1867. S. 541.

Digitized by Google

4 Thln. Schwefelsäure; wird die Lösung nach einigen Tagen mit Wasser gemischt, so scheidet sich verändertes Oel ab (s. unten), während Anetholschwefelsäure gelöst bleibt, deren Barytsalz, $BaO . C_{20} H_{12} O_2 . S_2 O_6$, leicht löslich und nach dem Eintrocknen gummiartig ist.

Bei Einwirkung von starker Salpetersäure bildet sich Dinitroanethol, $C_{20} H_{10} (NO_4)_2 O_2$, ein harzartiger, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht löslicher Körper, der über 100° schmilzt und bei der trocknen Destillation sich zersetzt. Bei längerer Behandlung mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht giebt das Anethol neben Oxalsäure und etwas Essigsäure besonders Anisylwasserstoff, $C_{16} H_8 O_4$, und dessen Oxyd die Anisylsäure, $C_{16} H_8 O_6$ (Bd. II, S. 135), oder Nitroverbindungen dieser Producte. Durch kürzere und mässige Einwirkung von Salpetersäure entsteht aus dem Anethol Anisoïnsäure[1]), $C_{20} H_{18} O_{12}$, eine in weissen Blättern krystallisirende Säure, welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist, bei 120° schmilzt, sich aber nicht ohne Zersetzung sublimiren lässt und meistens lösliche Salze bildet. Wird das aus Anis-camphor und Salpetersäure erhaltene ölige Destillat mit schwefligsaurem Natron behandelt, so entsteht das Natronsalz der Thianisoïnsäure, $NaO . HO . C_{20} H_{12} O_2 . S_2 O_4$, welches die Elemente von Anethol und Natronbisulfit enthält; es lässt sich aber nicht direct aus diesen Bestandtheilen darstellen[2]).

Das Anistearopten wie auch das flüssige Anethol gehen durch Einwirkung von verschiedenen Körpern, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Antimonchlorid, Zinnchlorid u. a. m. in verschiedene isomere Producte über, die nur zum Theil untersucht sind.

Auch die beim Erhitzen von Jodsäure und Jod mit Anistearopten unter Zusatz von etwas Kali entstehenden harzigen Producte haben zum Theil noch die Zusammensetzung: $C_{20} H_{12} O_2$.

Eines dieser Umwandlungsproducte ist das Anisoïn, $C_{20} H_{12} O_2$, welches durch Einwirkung von Zinnchlorid, Schwefelsäurehydrat oder mit Jod gesättigter Jodkaliumlösung auf Anethol sich bildet. Es ist ein gelbes, durchsichtiges Harz, beim Verdunsten der ätherischen Lösung krystallisirend; es schmilzt bei nahe 140°, es löst sich weder in Wasser, noch in Weingeist; aus der ätherischen Lösung wird es durch Weingeist gefällt; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe, durch Wasser wird es wieder abgeschieden. Beim Erhitzen des Anisoïns, oder beim Erhitzen von Anethol mit Chlorzink bildet sich ein krystallisirbarer Körper, Metanetholcamphor, über 100° schmelzend und ohne Zersetzung destillirend; öliges Metanethol von 0,95 specif. Gewicht bei 206° siedend, und Isanethol, eine weiche terpentinartige Masse, die sich noch nicht bei 320° zersetzt.

---

[1]) Limpricht und Ritter, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 97, S. 364. — [2]) Städeler und Wächter, Ebendas. Bd. 116, S. 161.

Digitized by Google

Sternanisöl.

Oleum anisi stellati[1]. Das ätherische Oel aus dem Samen von *Illicium anisatum*[2]. Das Oel ist dünnflüssig, anfangs farblos, allmälig gelblich sich färbend, von süsslichem, gewürzhaftem Anisgeruch und ätherischem Geschmack, von 0,97 bis 0,98 specif. Gewicht; es löst sich in etwa 5 Thln. Alkohol von 0,85 specif. Gewicht; leichter in absolutem Alkohol oder Aether, in flüchtigen oder fetten Oelen. Das Oel bleibt gewöhnlich noch bei + 2° flüssig, einmal erstarrt schmilzt es erst über 12°.

Das Sternanisöl besteht aus Stearopten und Eläopten, das erstere ist identisch mit Aniscamphor, der flüssige Theil scheint auch Anethol zu sein; es ist nicht näher untersucht. Die durch Oxydation des Sternanisöls mit Chromsäure erhaltene Badiansäure und Umbellinsäure[3], sind nach späteren Untersuchungen identisch mit Anisylsäure[4].

Fenchelöl.

Oleum foeniculi. Das flüchtige Oel des Samens von *Anethum foeniculum.* Ein meistens etwas dickflüssiges, farbloses oder gelbliches Oel von eigenthümlichem, gewürzhaftem Geruch und Geschmack und von 0,98 specif. Gewicht; bei älterem Oel steigt es zuweilen auf 1,01[5].

Das Oel erstarrt gewöhnlich bei 5° bis 10°; manches Oel bleibt selbst bei 0° noch flüssig, es löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, in flüchtigen und fetten Oelen.

Das Fenchelöl ist ein Gemenge von krystallisirbarem Anethol, $C_{20}H_{12}O_2$, welches mit dem Aniscamphor (s. S. 291) identisch ist[6], von flüssigem Anethol, welches in Wasser etwas leichter löslich ist als das Stearopten, bei — 10° noch nicht erstarrt, bei 225° siedet, und von einer geringen Menge eines bei nahe 190° siedenden Camphens, $C_{20}H_{16}$.

Esdragonöl.

Das ätherische Oel von *Artemisia dracunculus*[7], welches durch Destillation des Krauts mit Wasser erhalten wird. Ein gelbliches Oel von eigenthümlichem Geruch; von 0,94 specif. Gewicht. Es erstarrt bei niedriegerer Temperatur als Anisöl.

Das Esdragonöl enthält ein Stearopten, ein damit isomeres Eläopten und eine geringe Menge eines flüchtigen Kohlenwasserstoffs. Das

---

[1] Cahours, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 2, S. 274. — [2] 100 Theile Samen geben 1,0 bis 1,1 Theile Oel. — [3] Persoz, Compt. rend. Bd. 13, S. 433. — [4] Hempel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 59, S. 104. — [5] Cahours, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 2, S. 303. — [6] 100 Thle. Samen geben 3,0 bis 3,2 Thle. Oel. Vergl. Persoz und Hempel, Liter. — [7] Laurent, Revue scientf. Bd. 10, S. 6. Gerhardt, Compt. rend. Bd. 20, S. 1440; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 36, S. 267.

Digitized by Google

Stearopten, $C_{20}H_{12}O_2$ ist identisch mit Aniscamphor; die bei der Oxydation erhaltene Dragonsäure ist identisch mit Anisylsäure; das Eläopten, $C_{20}H_{12}O_2$ ist ein farbloses, dem Anisöl ähnlich riechendes Oel, von 0,94 specif. Gewicht; es siedet bei 206°.

Gaultheriaöl.

Wintergrünöl. *Wintergreen-oil. Oleum gaultheriae* (s. Bd. II, S. 258) ist wesentlich salicylsaures Methyloxyd mit etwa $^1/_{10}$ Gaultherylen. Dieses letztere ist ein Camphen [1]): $C_{20}H_{16}$; es wird durch Destillation des Gaultheriaöls mit concentrirter Kalilauge erhalten, und ist nach dem Abwaschen, Rectificiren und Trocknen ein farbloses, dünnflüssiges, pfefferartig riechendes Oel, welches bei 160° siedet.

Nelkenöl.

Oleum caryophyllorum [2]). Das durch Destillation mit Wasser dargestellte ätherische Oel der Gewürznelken, der unentwickelten Blüthenknospen von *Caryophyllus aromaticus*. Ein farbloses oder gelbliches etwas dickflüssiges Oel von starkem Geruch nach Gewürznelken und brennendem Geschmack, von 1,04 bis 1,06 specif. Gewicht, es polarisirt links.

Das Nelkenöl ist ein Gemenge eines sauerstoffhaltenden und eines sauerstofffreien Oels; nach der Behandlung mit weingeistigem Kali geht bei der Destillation ein Camphen über, während das sauerstoffhaltende Oel, Eugensäure oder Nelkensäure (s. Bd. II, S. 365) zurückbleibt. Das Camphen ist ein farbloses Oel $C_{20}H_{16}$ von 0,91 specif. Gewicht, welches das Licht stark bricht und bei 143° siedet; es wird durch Alkalien nicht verändert, es absorbirt reichlich Salzsäure, aber es entsteht hierbei keine krystallinische Verbindung.

Eugenin.

Nelkencamphor. Zusammensetzung: $C_{20}H_{12}O_4$. Dieser der Nelkensäure isomere Körper setzt sich aus dem über Nelken destillirten Wasser beim Stehen ab. Das Eugenin bildet weisse perlmutterglänzende Blättchen, welche schwach nach Nelkenöl riechen und schmecken; sie lösen sich nicht in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol oder Aether; Salpetersäure färbt sie roth.

Caryophyllin.

Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}O_2$. Isomer mit dem gewöhnlichen Camphor. Dieser Körper findet sich in den Gewürznelken und wird durch Ausziehen mit Alkohol oder Aether erhalten. Caryophyllin kry-

---

[1]) Cahours, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 10, S. 358. — [2]) Bonastre: Journ. d. pharm. Bd. 11, S. 103; Bd. 13, S. 519. Dumas, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 53, S. 169. Mylius, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 22, S. 105. Muspratt, Jahresber. 1850, S. 510. Martius, Buchn. Repert. [3] Bd. 8, S. 408.

Digitized by Google

stallisirt in feinen weissen, geruch- und geschmacklosen Nadeln, die sich wenig in kaltem, leichter in heissem Alkohol und Aether lösen, wie auch in Stein- und Terpentinöl und in Essigsäure. Caryophyllin schmilzt bei 330°, im Luftbad fängt es bei 285° an zu sublimiren, doch wird hierbei ein Theil zersetzt. Das Caryophyllin löst sich in Salpetersäure und in concentrirter Schwefelsäure, beim Erwärmen wird es zersetzt.

Pfeffermünzöl.

Oleum menthae piperitae[1]). Das durch Destillation von Pfeffermünzkraut erhaltene ätherische Oel, welches besonders auch in Nordamerika[2]) in grosser Menge dargestellt wird. Es ist frisch ein dünnflüssiges, farbloses oder schwach grünliches Oel, welches an der Luft allmälig dunkler, braun und dickflüssiger wird; von durchdringendem eigenthümlichen Geruch und gewürzhaft brennendem, hintennach kühlendem Geschmack, meistens von 0,89 bis 0,92 specif. Gewicht, es lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab, reagirt gewöhnlich sauer und löst sich in allen Verhältnissen klar in absolutem Alkohol; mit gleichen Gewichtstheilen 85procentigem Alkohol giebt es eine klare Lösung, die auf Zusatz von mehr Alkohol trübe wird. Das Pfeffermünzöl ist ein Gemenge von einem flüchtigeren Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{16}$, der nicht näher untersucht ist, und einem in der Kälte sich absetzenden Stearopten, welches in grösserer Menge besonders im amerikanischen und japanischen Pfeffermünzöl enthalten ist und sich aus diesen bei 0° bis — 8°, aus deutschem Oel erst bei — 20° absetzt.

Dieses Stearopten, Pfeffermünzcamphor, Menthencamphor oder Menthol, zuweilen auch im Wurmsamenöl enthalten, hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{20}O_2$. Das Menthol gehört manchen Eigenschaften nach zu den einatomigen Alkoholen und krystallisirt in farblosen Prismen von starkem Pfeffermünzgeruch, sein Rotationsvermögen ist $[\alpha] = - 59,6$, es löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, in Schwefelkohlenstoff, in flüchtigen Oelen und concentrirten Säuren. Es schmilzt bei 36° und siedet bei 210°. Das Menthol scheidet sich beim Erkalten des weniger flüchtigen Theils des Pfeffermünzöls ab; man destillirt daher zuerst etwa $^2/_3$ des rohen Oels ab, erkältet den Rückstand und reinigt das Stearopten durch Abpressen und Umkrystallisiren oder durch fractionirte Destillation.

Chlor zersetzt das Menthol unter Bildung von Salzsäure und gechlorten öligen Producten. Brom wirkt in ähnlicher Weise. Jod zersetzt es nicht. Salpetersäure oxydirt es, es bilden sich verschiedene Producte, dar-

---

[1]) Dumas, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 50, S. 232. Blanchet und Sell, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 6, S. 293. Walter, Ebendas. Bd. 32, S. 288. Kane, Ebendas. Bd. 32, S. 285. Oppenheim, Ebendas. Bd. 120, S. 350; Jahresber. 1861, S. 683; 1863, S. 540. — [2]) Im Staate Michigan werden jährlich 12000 bis 20000 Pfund Pfeffermünzöl dargestellt.

Digitized by Google

unter Camphresinsäure, und eine krystallisirbare Säure, deren Kalksalz, $3\,CaO\,.\,C_{10}H_9O_{13}$ in Essigsäure unlöslich ist. Concentrirte Schwefelsäure löst Menthol unter Bildung von Menthen, $C_{20}H_{18}$, und von Menthylschwefelsäure: $HO\,.\,C_{20}H_{19}O\,.\,S_2O_6$. Wasserfreie Phosphorsäure bildet durch Wasserentziehung Menthen (s. unten). Menthol löst Kalium oder Natrium unter Entwicklung von Wasserstoff.

Das Menthol verbindet sich unter Abscheidung von Wasser mit Säuren; Menthylchlorid, $C_{20}H_{19}Cl$, bildet sich beim Erhitzen von Menthol mit Salzsäure oder mit Phosphorchlorid, es ist flüssig und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 204°. Brom verwandelt es in bromirtes Chlorid, $C_{20}H_{14}Br_5Cl$. Durch Erhitzen mit Schwefelkalium oder mit Ammoniak auf 140° wird es zersetzt unter Bildung von Menthen. Mit Natrium auf 150° erhitzt bildet es Chlornatrium, Menthen und wahrscheinlich Menthylwasserstoff, $C_{20}H_{20}$.

Durch Einwirkung von Phosphorbromid oder Jodid auf Menthol entsteht Menthylbromid, $C_{20}H_{19}Br$, und Menthyljodid, $C_{20}H_{19}J$, beide verhalten sich dem Chlorid ähnlich und zersetzen sich beim Sieden.

Essigsäure giebt mit Menthol Essigsäure-Menthol, $C_{20}H_{19}O\,.\,C_4H_3O_3$, eine zähe, bei 224° siedende Flüssigkeit, die mit alkoholischer Kalilösung erhitzt wieder Menthol giebt.

Menthen, $C_{20}H_{18}$. Dieser dem Sebacin isomere Kohlenwasserstoff entsteht aus Menthol durch Einwirkung von Chlorzink, Phosphorsäureanhydrid oder Schwefelsäurehydrat, sowie durch Erhitzen von Menthylchlorid oder Jodid mit Schwefelkalium, Ammoniak oder mit Natrium.

Menthen ist farblos und dünnflüssig, von angenehmem Geruch und 0,85 specif. Gewicht bei 21°, es löst sich nicht in Wasser, wenig in Alkohol, Holzgeist und Aether, leicht in Terpentinöl und siedet bei 163°. Chlor und Brom zersetzen Menthen unter Bildung von Substitutionsproducten; das Monobrommenthen, $C_{20}H_{17}Br$, giebt mit Silberoxyd zersetzt ein Camphen, $C_{20}H_{16}$. Mit Salpetersäure gekocht giebt Menthen eine nicht näher untersuchte Säure ($C_{20}H_{18}O_{18}$?).

Rautenöl.

Oleum rutae [1]). Das ätherische Oel der Gartenraute (*Ruta graveolens*); ein farbloses oder gelbliches, dünnflüssiges Oel von eigenthümlichem durchdringenden Geruch von 0,84 bis 0,90 specif. Gewicht. Das reine Oel siedet bei 218° bis 240° und ist sauerstoffhaltend; das käufliche Oel besteht grösstentheils aus einem Kohlenwasserstoff, welcher im Wesentlichen die Eigenschaften des Terpentinöls oder Rosmarinöls zeigt; beim frac-

---

[1]) Gerhardt, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 24, S. 96. Wagner, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 46, S. 155; Bd. 52, S. 48. Williams, Chem. Centralbl. 1858, S. 734. Hallwachs, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 62, S. 107. Harbordt, Ebendas. Bd. 123, S. 293. Bauer, Chem. Centralbl. 1863, S. 244.

Digitized by Google

tionirten Destilliren geht über 220° das sauerstoffhaltende Oel über, welches nach früheren Untersuchungen Pelargylaldehyd, $C_{20}H_{20}O_2$ (s. Bd. I, S. 930), nach späteren das homologe Enaldehyd, $C_{22}H_{22}O_2$, sein soll; nach neueren Untersuchungen wird es als ein Aceton, als Methylcaprinol, $\left.\begin{matrix} C_{20}H_{19}O_2 \\ C_2\ H_3 \end{matrix}\right\}$ angesehen (Harbordt), oder als eine Verbindung des Aldehyds der Laurinsäure $C_{24}H_{24}O_2$ mit Diamylenoxyd $C_{20}H_{20}O_2$ (Bauer).

Römisch-Kümmelöl.

Oleum cumini, aus dem Samen von *Cuminum Cyminum*. Ein dünnflüssiges, gelbliches Oel von dem eigenthümlichen Geruch des Mutterkümmels und gewürzhaftem Geschmack, von 0,97 specif. Gewicht; es löst sich in 3 Thln. Alkohol von 85 Proc., in jeder Menge absolutem Alkohol. Das Oel enthält den Kohlenwasserstoff Cymol, $C_{20}H_{14}$ (s. Bd. I, S. 495) und das sauerstoffhaltende Cuminol, $C_{20}H_{12}O_2$ (s. Bd. II, S. 235). Das Cymol, welches mit dem Camphogen aus Camphor (s. S. 310) bisher als identisch angesehen ist, soll nur isomer, nicht identisch damit sein[1]).

Kümmelsamenöl.

Oleum seminis carvi[2]). Deutsches Kümmelöl. Das ätherische Oel des Samens von *Carum carvi*. Das Oel ist farblos oder gelblich, dünnflüssig, von durchdringend gewürzhaftem Geruch, von 0,91 bis 0,93 specif. Gewicht; es löst sich schon in gleichen Theilen Alkohol von 0,85 specif. Gewicht.

Das Kümmelöl ist ein Gemenge von sauerstofffreiem Carven, einem Camphen, und sauerstoffhaltendem Carvol; durch fractionirte Destillation lässt sich das flüchtigere Carven von dem weniger flüchtigen Carvol, jedoch nicht leicht vollständig trennen.

Das Carven, der flüchtigere Theil des Kümmelöls $C_{20}H_{16}$, ist dünnflüssig, farblos, es riecht und schmeckt dem Kümmelöl ähnlich, aber angenehmer und feiner, sein specif. Gewicht = 0,86, es löst sich leicht in Alkohol und Aether und siedet bei 173°.

Das Carven wird aus dem Kümmelöl durch fractionirte Destillation bei 175° bis 180° dargestellt; leichter durch Destillation desselben über glasige Phosphorsäure oder über Kalihydrat.

Carven verharzt sich an der Luft; Chlorgas zersetzt es und bildet unter Salzsäureentwickelung ein Substitutionsproduct, wahrscheinlich $C_{20}H_{12}Cl_4$, eine halbflüssige gelbliche Masse von eigenthümlichem Geruch und süsslichem Geschmack. Carven wird durch Salpetersäure oder Schwe-

---

[1]) Fittig, Zeitschr. f. Chem. [2] Bd. I, S. 289; Chem. Centralbl. 1866, S. 150. — [2]) Völckel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 35, S. 308; Bd. 85, S. 246. Schweizer, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 24, S. 257. Zeller, Studien über äther. Oele. Stuttgart 1855, 2. Hft. S. 44.

Digitized by Google

felsäure zersetzt, es absorbirt Chlorwasserstoff und bildet ein krystallisirbares Bichlorhydrat: $C_{20}H_{16}.2HCl$, welches aus heissem Wasser unverändert krystallisirt, beim Erhitzen mit Wasser aber in Carven und Salzsäure zerlegt wird.

Das Carvol[1]): $C_{20}H_{14}O_2$, ist wasserhell dünnflüssig, es riecht wie Kümmelöl, hat ein specif. Gewicht von 0,95 und siedet bei 225° bis 230°, wobei jedes Mal eine geringe Menge eines dickflüssigen gefärbten Rückstandes bleibt. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen es leicht unter Verharzung. Beim Destilliren über glasiger Phosphorsäure oder Kalihydrat, sowie bei Einwirkung von Kalium entsteht Carvacrol (s. unten).

Carvol absorbirt Salzsäuregas; es bildet sich eine flüssige Verbindung, $C_{20}H_{14}O_2.HCl$. Es absorbirt auch Blausäure, verliert sie aber beim Durchleiten von Luft vollständig. Mit gleichem Volum von weingeistigem Schwefelammonium bildet Carvol eine in weissen seidenglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung von Schwefelwasserstoff-Carvol, $C_{20}H_{14}O_2.HS$; die Krystalle lassen sich aus Alkohol unzersetzt umkrystallisiren; sie schmelzen und sind grösstentheils unzersetzt flüchtig; durch Einwirkung von Salzsäuregas bildet sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff ein braunes Oel; beim Digeriren mit alkoholischer Lösung von Kali bildet sich reines Carvol, welches durch Zusatz von Wasser abgeschieden wird. Dieses Verhalten des Carvols gegen Schwefelammonium und die Zersetzbarkeit des Schwefelwasserstoff-Carvols wird benutzt um aus Kümmelöl reines Carvol darzustellen.

Carvacrol[2]). Das Product der Einwirkung von Phosphorsäure oder von Kalihydrat auf Carvol und wie es scheint nur eine isomere Modification desselben, $C_{20}H_{14}O_2$, nach Völckel ist es: $C_{30}H_{20}O_2$ und durch Abscheidung von Wasser aus Carvol, $(C_{30}H_{21}O_3)$ entstanden. Das Carvacrol ist farblos dickflüssig, von unangenehmem Geruch und beissendem Geschmack, schwerer als Wasser; es löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether oder Kalilauge; es siedet bei 232°, die Dämpfe riechen stechend und wirken hustenerregend; es wird durch Kalihydrat in harzartige Substanz umgewandelt.

Beim Erhitzen von Kümmelöl mit glasiger Phosphorsäure entweicht zuerst Carven; bei der Destillation des Rückstandes für sich geht dann Carvacrol über. Oder man destillirt Kümmelöl mit Kalihydrat; löst den nicht flüchtigen Rückstand in verdünnter Säure und destillirt das ausgeschiedene Carvacrol und Harz für sich.

Das beim Erhitzen von Jod mit Camphor erhaltene Camphokreosot (siehe Seite 314) scheint identisch mit Carvacrol zu sein; nach Claus ist es jedoch leichter als Wasser, während wie angegeben, Carvacrol schwerer ist.

---

[1]) Literatur s. vorstehende Note, ferner Varrentrapp. — [2]) Schweizer, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 24, S. 271; Bd. 26, S. 218. Claus, Ebendas. Bd. 25, S. 266.

Digitized by Google

Cassiaöl.

Oleum cassiae, Ol. cinnamomi chinensis. Gewöhnliches oder chinesisches Zimmtöl, Cassienblüthenöl[1]). Ein flüchtiges Oel, welches sowohl aus der Zimmtcassie, d. i. dem Bast von *Cinnamomum aromat.* gewonnen wird, wie aus den sogenannten Zimmt- oder Cassienblüthen, den unentwickelten Fruchtkelchen von *Cinnamomum Loureisii.*

Das Cassienöl ist gelblich bis bräunlich, etwas dickflüssig, von angenehmem eigenthümlichen Geruch und aromatisch brennendem, süsslichem Geschmack; sein specif. Gewicht ist 1,03 bis 1,09; es ist optisch inactiv und hat ein starkes Lichtbrechungsvermögen, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol von 0,85, in Aether in fetten und flüchtigen Oelen; es wird unter 0° fest und schmilzt dann erst wieder bei + 5°. Es siedet bei 225°, das Destillat ist farblos.

Das Cassienöl ist ein Gemenge verschiedener Substanzen, als Hauptbestandtheil enthält es Zimmtaldehyd, $C_{18}H_8O_2$; dieses lässt sich auf verschiedene Weise abscheiden, so durch Salpetersäure, besser durch saures schwefligsaures Kali (vergl. Bd. II, S. 205). Nach Mulder[2]) ist die Formel des Hauptbestandtheils des Cassiaöls, $C_{20}H_{11}O_2$, welches Oel dann durch Zersetzung erst Zimmtaldehyd geben soll.

Das an der Luft braun gewordene Oel giebt bei der Destillation Zimmtaldehyd und daraus durch Oxydation entstandene Zimmtsäure; im Rückstand bleiben Harze, die verschiedene Löslichkeit in Alkohol zeigen[3]).

Das Cassienöl zeigt die chemischen Reactionen von unreinem Zimmtaldehyd (s. Bd. II, S. 205), es absorbirt reichlich Ammoniakgas, in wässeriger Lösung mit Jod und Jodkalium zusammengebracht, bildet sich ein in gelben metallischglänzenden Nadeln krystallisirender Körper, der aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt erhalten werden kann, vielleicht $(6\,C_{18}H_8O_2)\,J_3 + KJ$[4]).

Beim längeren Stehen setzt sich aus Cassiaöl ein farbloses Stearopten ab, welches aus Alkohol umkrystallisirt farblose Nadeln bildet; dieser nach Entstehung und Zusammensetzung noch nicht hinreichend untersuchte Körper, Benzhydrol genannt, soll die Zusammensetzung: $C_{28}H_{15}O_5$ oder $C_{56}H_{29}O_{10}$ haben; es könnte der procentischen Zusammensetzung nach aus Zimmtaldehyd durch Aufnahme von Wasser entstanden sein[5]).

Das Cassienöl dient hauptsächlich zum Parfümiren von Essenzen, Liqueuren u. s. w., Drayton[6]) benutzte es zum Versilbern von Glas.

---

[1]) Blanchet und Sell, Poggend. Annal. Bd. 33, S. 53. Dumas und Peligot, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 12, S. 24; Bd. 13, S. 76; Bd. 14, S. 50. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 11, S. 414; Bd. 15, S. 307; Bd. 17, S. 303. — — [3]) Ebendas. Bd. 18, S. 385, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 34, S. 149. — [4]) Gerhardt's Traité Bd. III, S. 381; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 28, S. 314. — [5]) Pharm. Centralbl. 1851, S. 46; 1854, S. 701. — [6]) Dingler's polyt. Journ. Bd. 113, S. 137 und S. 214.

Digitized by Google

Zimmtöl.

Ceylon-Zimmtöl. *Oleum cinnam. ceylon.* Das ätherische Oel aus dem Ceylon-Zimmt, welches hauptsächlich in Ceylon selbst aus den Rindenabfällen dargestellt wird. Das Oel ist gelblich oder goldgelb, wenn alt röthlichgelb, dickflüssig, es zeigt den feinen Zimmtgeruch, schmeckt anfangs süsslich, hintennach aromatisch brennend; das specif. Gewicht ist meistens zu 1,01 bis 1,05 gefunden. Es löst sich leicht in jedem Verhältniss in Alkohol von 0,84 specif. Gewicht; es siedet bei 220°.

Das Ceylonzimmtöl hat im Wesentlichen alle Eigenschaften des Cassienöls, nur riecht es feiner, ähnlich wie Ceylon-Zimmt; es ist in der Regel specifisch etwas leichter und hat einen etwas niedrigeren Siedpunkt; es enthält als Hauptbestandtheil auch Zimmtaldehyd.

Zimmtblätteröl.

Das aus den Blättern des Ceylon-Zimmts erhaltene ätherische Oel [1]) ist braun, dickflüssig, schmeckt stechend, von 1,053 specif. Gewicht und ist dem Nelkenöl und Pimentöl ähnlich. Durch Behandeln mit Kalilauge und Destilliren erhält man daraus einen dem Cymen ähnlich riechenden Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{16}$, von 0,862 specif. Gewicht und bei 160° siedend, und Eugensäure, $C_{20}H_{12}O_4$ (s. Bd. II, S. 365).

Thymianöl.

Das durch Destillation des Krauts von *Thymus vulgaris* mit Wasser erhaltene ätherische Oel [2]); es ist gelblich oder rothbraun dünnflüssig, durchdringend nach Thymian riechend, camphorartig schmeckend, von 0,87 bis 0,90 specif. Gewicht; es löst sich schon in gleichen Theilen Alkohol von 0,85 specif. Gewicht, leicht in Aether und in weingeistiger Kalilösung, es polarisirt links; Jod zeigt nur schwache Reaction. Das Oel fängt bei 150° bis 160° an zu sieden; es geht hier zuerst ein Camphen, das Thymen, $C_{20}H_{16}$ über, darauf Cymol $C_{20}H_{14}$, später destillirt das sauerstoffhaltende Thymol oder Thymyloxydhydrat, $C_{20}H_{14}O_2$ (s. Bd. I, S. 496), welches sich auch beim Stehen des Oels als Stearopten abscheidet.

Das Thymen, $C_{20}H_{16}$, ist ein farbloses dünnflüssiges Oel von angenehmem Thymiangeruch, von 0,868 specif. Gewicht; es lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab und siedet bei 160° bis 165°.

Das Thymen wird durch wiederholte fractionirte Destillation des

---

[1]) Stenhouse, Pharmac. Journ. and Transact. Bd. 14, S. 319. — [2]) Doveri, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 20, S. 174; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd 64, S. 374. Lallemand, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 49, S. 155; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 102, S. 119. Stenhouse, Ebendas. Bd. 98, S. 308. Zeller, Studien über äther. Oele. Stuttgart 1855, 2. Hft., S. 119.

Digitized by Google

Thymianöls über Kalihydrat dargestellt, wobei zuletzt der zwischen 160° und 165° destillirende Antheil gesondert wird; es enthält wohl noch etwas Cymol. Thymen verhält sich gegen Schwefelsäure wie Terpentinöl; es absorbirt auch Chlorwasserstoffgas und bildet $C_{20}H_{16} . HCl$, eine selbst bei — 20° noch flüssig bleibende Verbindung.

Chamillenöl.

Oleum chamomillae. Das ätherische Oel von *Matricaria Chamomilla*[1]). Das Oel ist nicht ganz dünnflüssig, dunkelblau, fast undurchsichtig; eine Lösung in 600 Thln. Alkohol ist noch himmelblau, es hat selbst bei 1000facher Verdünnung noch einen bläulichen Ton. Das Oel hat den starken gewürzhaften Geruch und Geschmack der Chamillenblume; es wird unter 0° dickflüssig, bei etwa — 10° fest; es hat ein specif. Gewicht von 0,92 bis 0,94, es löst sich wenig in Wasser, in 8 bis 10 Thln. Alkohol von 0,85 specif. Gewicht, in jeder Menge von absolutem Alkohol; es ist leicht löslich in Aether, in flüchtigen und fetten Oelen. Es ist unzweifelhaft ein Gemenge verschiedener Oele, die sich aber schwierig durch fractionirte Destillation trennen lassen; durch wiederholte Fractionirung erhält man eine kleinere Menge Camphen, eine grössere Menge eines bei etwa 200° destillirenden sauerstoffhaltenden Oels, und zuletzt destillirt bei etwa 320° blaues Oel über, während ein brauner, in Aether löslicher Rückstand bleibt. Das blaue Oel enthält einen noch nicht rein dargestellten blauen Farbstoff, Coeruleïn, der Stickstoff aber nicht Schwefel enthalten soll und durch Säuren und Alkalien grün gefärbt wird (Gladstone). Das Oel färbt sich an Luft und Licht grün und braun und wird durch Jod, sowie durch Säure zersetzt.

Der Gehalt der Blumen an ätherischem Oel ist gering; 100 frisch getrocknete Blumen geben 0,4 Thle. Oel; ältere Blumen oft weniger als den 4ten Theil davon.

Lorbeeröl.

Das ätherische Oel der Lorbeerfrüchte[2]) von *Laurus nobilis.* Das frische Oel ist dünnflüssig farblos, an der Luft sich bald färbend, und den eigenthümlichen Lorbeergeruch zeigend; sein specif. Gewicht ist 0,91, es polarisirt etwas links, löst sich leicht in Alkohol und Aether.

Das Lorbeeröl ist ein Gemenge von verschiedenen Oelen, hauptsächlich Camphenen und wenig sauerstoffhaltendem Oel. Bei der fractionirten Destillation[3]) geht zuerst ein bei 160° bis 170° siedendes Camphen

[1]) Steer, Buchn. Repert. Bd. 61, S. 85. Bornträger, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 49, S. 244. Gladstone, Jahresber. 1863, S. 550. — [2]) Bonastre, Journ. d. Pharm. Bd. 10, S. 36; Bd. 11, S. 3 Brandes, Archiv d. Pharm. Bd. 22, S. 160. — [3]) Gladstone, Jahresber. 1863, S. 545. Blas, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 134, S. 1. Jahresber. 1865, S. 569.

Digitized by Google

(specif. Gewicht 0,85 bis 0,91) über, welches links polarisirt; später geht ein bei 250° siedendes Oel, $C_{30}H_{24}$ über von 0,92 specif. Gewicht, welches links polarisirt, aber schwächer als das vorige (Blas). Nach Gladstone enthält das Lorbeeröl ein bei 252° siedendes sauerstoffhaltendes Oel von 1,06 specif. Gewicht, welches Nelkensäure enthält. Das Oel enthält häufig auch etwas Laurinsäure, $C_{24}H_{24}O_4$.

Ein wesentlich verschiedenes als „Lorbeeröl" oder „Lorbeerterpentinöl"[1]) bezeichnetes flüchtiges Oel wird aus einer Ocoteaart erhalten. Es ist ein dem Terpentinöl mehr ähnliches Oel, $C_{20}H_{16}$ von 0,864 specif. Gewicht; in Berührung mit wässerigem Weingeist und etwas Salpetersäure bilden sich leicht Krystalle, $C_{20}H_{20}O_4$, die mit Phosphorsäureanhydrid behandelt wieder das Oel, $C_{20}H_{16}$ geben.

Majoranöl.

Oleum majoranae[2]). Das ätherische Oel des Krauts von *Origanum majorana*. Ein gelb- bis braungrünes Oel, welches durchdringend nach dem Kraut riecht und gewürzhaft camphorartig schmeckt, von 0,90 bis 0,92 specif. Gewicht; es mischt sich mit 1 Thl. Alkohol von 0,85 zu einer klaren Flüssigkeit, die bei Zusatz von mehr Alkohol schwach opalisirend wird; sein Siedpunkt ist ziemlich constant bei 163°.

Das Oel ist wohl ein Gemenge von sauerstofffreiem, mit wenig sauerstoffhaltendem Oel.

Bei längerem Stehen des Majoranöls setzt sich besonders bei niedriger Temperatur ein Stearopten in weissen harten Krystallen ab, der Majorancamphor, nach Mulder, $C_{14}H_{15}O_5$, vielleicht $C_{20}H_{22}O_8$. Die Krystalle sind hart und spröde, lösen sich in kochendem Wasser, in Weingeist und Aether, auch in flüchtigen und fetten Oelen. Die Krystalle sind schmelzbar und sublimiren beim vorsichtigen Erhitzen in Blättern, die der Benzoësäure ähnlich sehen. Sie absorbiren Salzsäuregas, aber nicht Ammoniakgas.

Sassafrasöl.

Oleum sassafras[3]). Ein flüchtiges Oel aus dem Wurzelholz von *Laurus sassafras*. Ein wenn frisch farbloses Oel, das an der Luft bald dickflüssig wird und sich bräunlich oder röthlich färbt; es riecht angenehm fenchelartig und schmeckt brennend gewürzhaft; sein specif. Gewicht ist 1,07 bis 1,09. Es löst sich in 4 bis 5 Thln. Alkohol von 0,85 specif. Gewicht, und mischt sich mit jeder Menge von absolutem Alkohol; es ist

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 44, S. 309 und Bd. 50, S. 155. — [2]) Kane, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 32, S. 285. Mulder, Ebendas. Bd. 31, S. 69. Zeller, Eigenschft. der äther. Oele. Stuttgart 1855, S. 98. — [3]) Bonastre, Trommsd. N. J. Bd. 19, 2, S. 210; Bd. 20, 2, S. 24. Binder, Buchn. Repert. Bd. 11, S. 346. Zeller, Eigenschft. der äther. Oele. Stuttgart 1855, S. 13.

weiter in Aether, in flüchtigen und fetten Oelen löslich; Salpetersäure liefert damit erhitzt Oxalsäure. Durch Behandeln des Oels zuerst mit Chlor und dann mit Kalk wird gewöhnlicher Camphor erhalten [1]).

Das Sassafrasöl ist ein Gemenge; beim längeren Aufbewahren und Abkühlen scheidet sich ein Stearopten, Sassafrascamphor in farblosen durchsichtigen, regelmässigen Krystallen ab, die wie das Oel riechen, leicht schmelzen und bei 7° erstarren, bei höherer Temperatur unzersetzt destilliren und sich wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol lösen.

Beim Fractioniren von Sassafrasöl destillirt ein Theil schon bei 115°, der grössere Theil des Oels destillirt bei 228°; dieses Oel ist sauerstoffhaltend; beim Erkalten auf — 20° krystallisirt es fast vollständig; die Krystalle zeigen nach dem Abpressen die Zusammensetzung: $C_{20}H_{10}O_4$. Beim Behandeln des Sassafrasöls mit Brom wird ein bromirtes Product, $C_{20}H_2Br_8O_4$ in regelmässigen Krystallen erhalten, die sich in Aether lösen [2]).

Wurmsamenöl.

Oleum cinae [3]). Das aus dem sogenannten Wurmsamen, den Blüthenköpfchen von Artemisia Vahl u. a. Arten durch Destillation mit Wasser, zuweilen mit Zusatz von etwas Kalkmilch erhaltene ätherische Oel; es ist blassgelb bis bräunlichgelb, von durchdringendem, widrigem Geruch und brennendem Geschmack, von 0,92 bis 0,94 specif. Gewicht. Es löst sich in 1000 Thln. Wasser, leicht in absolutem Alkohol oder Aether.

Das Wurmsamenöl ist ein Gemenge von sauerstoffhaltendem und sauerstofffreiem Oel; es scheint je nach seiner Darstellung wesentlich verschiedene Eigenschaften zu zeigen; mehrere Untersuchungen gaben so abweichende Resultate, dass der Grund wohl nur in dem Material liegen konnte.

Nach Völckel enthält das Wurmsamenöl zwei sauerstoffhaltende Oele; das flüchtigere Oel giebt mit Aetzkali behandelt ein dünnflüssiges Oel, $C_{24}H_{20}O_2$ von 0,919 specif. Gewicht, welches bei 174° siedet und mit wasserfreier Phosphorsäure ein Camphen giebt, das Cynen (s. unten).

Ein anderes Wurmsamenöl gab mit Wasser rectificirt ein Oel, welches schon bei 150° anfing zu sieden, der Siedepunkt stieg schnell auf 220°. Das leichter flüchtige wie das weniger flüchtige Oel gehen an der Luft bald in eine krystallinische Masse, $C_{20}H_{20}O_2$, über, die Krystalle schmelzen leicht und destilliren bei nahe 220° unverändert (Völckel).

---

[1]) Faltin, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 87, S. 376. — [2]) St. Evre, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 12, S. 107. — [3]) Trommsdorff, Trommsd. N. Journ. Bd. 3, 1, S. 312. Völckel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 38, S. 110; Bd. 87, S. 312. Hirzel, Zeitschr. f. Pharm. Leipzig 1854, S. 3, 17, 65 u. 180; 1855 S. 2, 33, 49, 65, 81, 98. 114, 130, 144, 161 u. 179. Jahresber. 1854, S. 591; 1855, S. 655. Kraut und Wahlforss, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 128, S. 293. Zeller, Studien über äther. Oele, Stuttgart 1855, 2. Hft., S. 75. 3. Hft., S. 93.

Digitized by Google

Nach Hirzel ist das rohe Wurmsamenöl ein Gemenge eines Camphen (Cinaeben) mit mehreren sauerstoffhaltenden Oelen, etwas Angelicasäure und Propionsäure. Nach Kraut und Wahlforss ist das Wurmsamenöl, mit weingeistigem Kali gereinigt, ein Gemenge eines sauerstoffhaltenden Oels, $C_{20}H_{18}O_2$, und eines Camphen, welche beiden Oele sich durch fractionirte Destillation nicht trennen lassen.

Das Wurmsamenöl färbt und verdickt sich an der Luft, durch Salpetersäure wird es oxydirt; es bildet sich ein Harz und Oxalsäure, nach Hirzel Toluylsäure, nach Kraut nicht diese, sondern Phtalsäure, Terebilsäure, Oxalsäure und Essigsäure. Schwefelsäure zersetzt das Oel; Phosphorsäureanhydrid giebt hauptsächlich Camphen. Beim Lösen von 1 Thl. Jod in 6 Thln. Wurmsamenöl bildet sich eine dunkelblaurothe Masse, aus welcher schwarze Krystallblättchen sich absetzen; Wasser entzieht der Masse Essigsäure, Propionsäure, Jodwasserstoff und vielleicht Jodpropyl; beim Destilliren der Lösung geht Propionsäure, Angelicasäure und Jodoform über neben einem dünnflüssigen braunen Oel, welches Cynen, Cymol, Cinacrol u. a. Substanzen enthält, während im Rückstand verschiedene Producte bleiben (s. unten). Mit einer gesättigten Lösung von Doppelt-Jodkalium vermischt erstarrt das Wurmsamenöl zu einem Brei von grünlich metallglänzenden Krystallnadeln, $C_{20}H_{20}JO_4$; sie zerfliessen an der Luft und werden durch Wasser sogleich zersetzt. Mit weingeistiger Kalilösung zusammengebracht geben die Krystalle wieder Wurmsamenöl.

Salzsäuregas wird von Wurmsamenöl absorbirt, es bildet sich ein in Nadeln krystallisirender Camphor, der leicht schmelzbar ist, leicht zerfliesst und beim Destilliren zersetzt wird.

Cynen, Cinaeben: $C_{20}H_{16}$; nach Völckel $C_{24}H_{18}$. Der durch Destillation des Wurmsamenöls mit Phosphorsäureanhydrid erhaltene Kohlenwasserstoff, der auch schon fertig in dem Oel gebildet ist, zum Theil aber erst durch Zersetzung des sauerstoffhaltenden Oels entsteht. Ein farbloses dünnflüssiges Oel von eigenthümlichem, dem Wurmsamen ähnlichem Geruch und schwachem brennendem Geschmack von 0,82 specif. Gewicht, optisch inactiv, bei 175° siedend. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Weingeist. Es wird durch Erhitzen mit Salpetersäure zersetzt; nach Hirzel bildet sich hierbei Toluylsäure und Nitrotoluylsäure, keine Oxalsäure. Mit rauchender Schwefelsäure bildet es eine Sulfosäure.

Jodwasserstoff-Cynen: $2\,C_{20}H_{16}\,.\,HJ$, soll bei der Destillation von Wurmsamenöl mit Jod erhalten werden, wenn das hierbei resultirende Oel mit wässerigem Kali behandelt und das zurückbleibende Oel darauf mit Wasser destillirt wird; das Jodwasserstoff-Cynen geht als gelbliches, ziemlich dickflüssiges Oel über, welches für sich destillirt zersetzt wird.

Cinaephen nennt Hirzel einen Kohlenwasserstoff, $C_{40}H_{32}$, der sich aus Wurmsamenöl durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid oder Jod bildet; es ist ein farbloses, im reflectirten Licht indigblau schillerndes, dickflüssiges, fast geschmack- und geruchloses Oel, welches sich kaum

Digitized by Google

in kaltem, leicht in heissem Alkohol und in Aether löst und bei 320° siedet.

Cinaephan und Cinaephon nennt Hirzel zwei nicht flüchtige harzartige Kohlenwasserstoffe, welche bei der Destillation der Lösung von Jod in Wurmsamenöl im Rückstande bleiben.

Cinaephan: $C_{20}H_8$, bildet ein lockeres schwarzes Pulver, welches in Wasser und Weingeist unlöslich, in Aether oder Chloroform löslich ist.

Cinaephon: $C_{20}H_{12}$, ist ein kermesbraunes Pulver, welches in Wasser und Weingeist unlöslich, in Aether oder Chloroform löslich ist; es ist schmelzbar, aber nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Cinacrol: $C_{26}H_{18}O_4$ (?), soll durch Einwirkung von Jod, von Phosphorsäureanhydrid oder von Kalihydrat auf Wurmsamenöl erhalten werden, es ist ein farbloses dickflüssiges Oel von scharfem ätzendem Geschmack, sein specif. Gewicht = 1,1, es siedet bei etwa 250°; es löst sich leicht in Weingeist, Aether, in Essigsäure und den wässerigen Alkalien und Erdalkalien; die letztere Lösung fällt Bleizucker, färbt Eisenchlorid blaugrün und reducirt Silber.

Rosenöl.

Oleum rosarum[1]); Attar. Das ätherische Oel der Rosenblätter, durch Destillation mit Wasser daraus gewonnen; es scheidet sich in der Kälte als fest auf dem Wasser ab und kann leicht abgenommen werden. Das feinste wohlriechendste Rosenöl wird hauptsächlich am südlichen Abhange des Balkans aus den Blüthen von *Rosa damascena*, nach anderen Angaben auch aus den Blüthen von *R. centifolia*, *R. moschata* u. a. gewonnen. Das Rosenöl ist farblos oder gelblich, von feinem Rosengeruch, der nur in sehr verdünntem Zustande angenehm ist; das Oel hat ein specif. Gewicht von 0,87 bei 22°, es löst sich in der Wärme leicht in absolutem Alkohol, beim Erkalten scheiden sich Krystalle von Stearopten ab, so dass die Lösung trübe erscheint. Das Oel erstarrt bei 14° bis 20°. In Frankreich dargestelltes Rosenöl schmolz bei 17° bis 22°, und enthielt bis zu 60 Proc. Stearopten; echt türkisches Oel schmolz bei etwa 15°, und enthielt nur etwa 7 Proc. Stearopten (Hanbury); das Oel siedet bei 229°.

Das Rosenöl besteht aus einem flüssigen Theil, dem Eläopten, und dem krystallisirbaren Stearopten. Das Eläopten ist ein sauerstoffhaltender Körper, von dem Geruch des Rosenöls; es hat ein specif. Gewicht von 0,88, polarisirt schwach rechts[2]) und siedet bei 210°; es ist für sich

---

[1]) Saussure, Annal de chim. et de phys. [2] Bd. 13, S. 337. Blanchet, Annal. d. Chem u. Pharm. Bd. 7, S. 154. Herberger, Buchn. Repert. Bd. 48, S. 102. Hanbury, Pharmaceut. Journ. and Transact. April 1859. Baur, Jahresber. f. prakt. Pharm. (1867) Bd. 27, S. 1; Bd. 28, S. 193. — [2]) Nach Baur's Angabe lenkt das Oel bei einer Länge von 100 Millim. den Lichtstrahl um + 4° ab, während Gladstone (Jahresber. 1863, S. 546) das entgegengesetzte Drehungsvermögen und zwar bei einer Länge von 254 Millim. (10 Zoll engl.) = — 7° angiebt.

Digitized by Google

noch nicht näher untersucht. Das Stearopten, der Rosenölcamphor, dessen Zusammensetzung früher zu $C_{16}H_{16}$ angenommen wurde, soll $C_{32}H_{34}$ sein; es ist im reinen Zustande geruchlos, leichter als Wasser, optisch unwirksam, schmilzt bei 30° bis 35° und siedet gegen 300°, es verflüchtigt sich an der Luft vollständig; es löst sich wenig in Wasser, und auch schwierig in kaltem Weingeist (bei 14° in etwa 500 Thln. Weingeist von 0,806 specif. Gewicht); es löst sich in Essigsäure, leicht in Aether.

Das Rosenöl wird seines hohen Preises wegen begreiflich vielfach verfälscht, oder mit anderen Oelen gemischt; hierzu wird häufig sogenanntes Geraniumöl verwendet, ein Oel, welches aus Ostindien kommt und von einer Andropogonart gewonnen werden soll. Der Erstarrungspunkt, die geringere Löslichkeit in Alkohol, die Flüchtigkeit des Rosenöls und sein Geruch lassen auf die Reinheit schliessen.

Nach Baur wird im Balkan von 10000 Pfd. frischer Rosenblätter 1 Pfd. Oel erhalten; die jährliche Production dort beträgt durchschnittlich 3000 bis 4000 Pfd. Oel, von welchem an Ort und Stelle das Pfund etwa 100 Thaler kostet.

Muscatnussöl.

Das ätherische Oel der Muscatnüsse, der Früchte von *Myristica aromatica*[1]). Dieses Oel ist dünnflüssig, es zeigt den gewürzhaften Geruch der Früchte und schmeckt brennend. Zu seiner Darstellung werden die Nüsse selbst mit Wasser destillirt oder zuerst mit Aether oder Schwefelkohlenstoff extrahirt und der Verdunstungsrückstand dann mit Dampf destillirt. Das Muscatöl ist ein Gemenge von sauerstofffreiem mit wenig (etwa 5 Proc.) sauerstoffhaltendem Oel; ersteres destillirt zwischen 160° und 175° über, der Siedepunkt des Rückstandes steigt zuletzt bis 220°. Um den Kohlenwasserstoff rein zu erhalten, wird das unter 175° destillirte Oel über Kalihydrat und Natrium rectificirt. Das Camphen, $C_{20}H_{16}$, ist sehr dünnflüssig, von aromatischem Geruch und Geschmack, sein specif. Gewicht = 0,85; es bleibt noch bei — 18° dünnflüssig, sein moleculares Drehungsvermögen = — 13,5°. Das Muscatöl verharzt an der Luft durch Oxydation; es wird durch Chlor und Brom leicht zersetzt; es absorbirt reichlich Chlorwasserstoff und bildet einen flüssigen Camphor, $C_{20}H_{16}.HCl$, von eigenthümlichem aromatischen aber unangenehmem Geruch; das Chlorhydrat destillirt bei 194° ohne Zersetzung, wird aber bei höherer Temperatur durch weingeistige Kalilösung zersetzt unter Abscheidung des ursprünglichen Oels.

Das aus dem Muscatöl sich absetzende Stearopten, Myristicin oder Muscatölcamphor, nach Mulder's Analyse, $C_{20}H_{20}O_6$, krystallisirt in farblosen Nadeln oder Tafeln, welche ähnlich wie Muscatöl riechen und schmecken, sich in 19 Thln. siedendem Wasser, leicht in Alkohol oder

[1]) Bley, Buchn. Repert. Bd. 48, S. 94. Mulder, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 17, S. 108. Cloëz, Chem. Centralbl. 1864, S. 316.

Digitized by Google

Aether lösen. Das Myristicin schmilzt über 100° und verdampft in hoher Temperatur in feinen weissen Nadeln vollständig; beim Destilliren wird es zersetzt. Es absorbirt Salzsäuregas und wird dadurch flüssig.

Cascarillöl.

Oleum cascarillae [1]). Das ätherische Oel der Rinde von *Croton eluteria* und *Cr. cascarilla*. Ein gelbes bis bräunlichgelbes, etwas dickflüssiges Oel, welches eigenthümlich gewürzhaft riecht und brennend bitter schmeckt; sein specif. Gewicht ist 0,90 bis 0,93; es polarisirt rechts, löst sich wenig in Wasser, mit 1 bis 2 Thln. Weingeist von 0,85 specif. Gewicht giebt es eine klare Lösung, die bei Zusatz von 3 Thln. oder etwas mehr Alkohol opalisirend wird; die Lösung reagirt sauer.

Das Cascarillöl ist ein Gemenge, zuerst destillirt ein bei 173° siedendes, das Licht stark brechendes Oel von 0,86 specif. Gewicht, wahrscheinlich ein Camphen; später gehen weniger flüchtige Oele von höherem specif. Gewicht über, wahrscheinlich Sesqui-Camphen, $C_{30}H_{24}$, zuletzt destilliren dickflüssige sauerstoffhaltende Oele.

Römisch-Chamillenöl.

Das ätherische Oel der Blüthen von *Anthemis nobilis* [2]). Das bläuliche Oel von eigenthümlichem Geruch ist ein Gemenge. Beim Rectificiren des Oels geht der grössere Theil desselben bei etwa 180° über; der Rest destillirt zwischen 190° und 210°. Das Oel enthält ein Camphen und sauerstoffhaltende Körper, letztere scheinen ätherartige Verbindungen der Angelicasäure und Buttersäure mit Alkoholen $C_nH_nO_2$ zu sein. Wird das Chamillenöl mit Kali erhitzt, so destillirt ein citronartig riechendes, bei 175° siedendes Camphen, $C_{20}H_{16}$, über neben einem oder mehreren Alkoholen, $C_nH_nO_2$, während mit dem Kali Angelicasäure, Buttersäure und vielleicht noch einige andere Säuren verbunden bleiben.

Anhang.

Den sauerstoffhaltenden flüchtigen Oelen reihen sich Camphor und ähnliche Körper als in ihrem Verhalten ganz analog an.

Borneol.

Borneocamphor, Camphol [3]). Zusammensetzung: $C_{20}H_{18}O_2$, findet sich in festen krystallinischen Massen im Stamme der auf Borneo und Sumatra wachsenden *Dryobalanops camphora* [4]) und kommt als Baras-

[1]) Trommsdorff, Neues Trommsd. Journ Bd. 26, 2, S. 136. Völckel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 35, S. 306. Gladstone, Jahresber. 1863, S. 547. — [2]) Gerhardt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 67, S. 235. Chiozza, Ebendas Bd. 86, S. 261. — [3]) Bonastre, Annal. d. Pharm. Bd. 13, S. 91. — [4]) Pelouze, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 40, S. 326. Gerhardt, Ebendas. Bd. 45, S. 38. Berthelot, Ebendas. Bd. 110, S. 367; Bd. 112, S. 363; Chim. organ. sur la synthese Bd. I, S. 150.

Digitized by Google

camphor in Indien im Handel vor; Borneol bildet sich auch durch Behandeln von Borneen mit wässerigem oder weingeistigem Kali unter Aufnahme der Elemente des Wassers:

$$\underbrace{C_{20}H_{16}}_{\text{Borneen}} + 2HO = C_{20}H_{18}O_2$$

Manche Körper zeigen die wesentlichen chemischen Eigenschaften des Borneol und verhalten sich besonders nur in optischer Hinsicht verschieden (s. unten).

Der Borneocamphor bildet weisse krystallinische, zerreibliche Massen, er riecht dem gewöhnlichen Camphor ähnlich und schmeckt brennend, er ist leichter als Wasser, polarisirt rechts, aber schwächer als gewöhnlicher Camphor, $[\alpha] = + 33{,}4^0$; rotirt auf Wasser wie dieser und löst sich leicht in Alkohol oder Aether. Er schmilzt bei 198° und siedet bei 212°, wobei er sich ohne Zersetzung vollständig verflüchtigt.

Das Borneol giebt durch Erhitzen mit Salpetersäure Wasser und gewöhnlichen Camphor ($C_{20}H_{16}O_2$); mit Phosphorsäureanhydrid giebt es Borneen; mit Chlorwasserstoffgas verbindet es sich ohne flüssig zu werden; beim Erwärmen entweicht die Salzsäure.

Das Borneol verhält sich gegen Säuren wie ein einatomiger Alkohol, es verbindet sich beim stärkeren Erhitzen mit denselben zu zusammengesetzten Aethern unter Abscheidung von Wasser. Der Chlorwasserstoff-Borneoläther, $C_{20}H_{17}Cl$, wird durch mehrstündiges Erhitzen von Borneol mit Salzsäure auf 100° und Umkrystallisiren des mit Kali gewaschenen Products aus Alkohol erhalten; diese Verbindung ist mit dem Chlorwasserstoff-Terpentinöl, $C_{20}H_{16} . HCl$, isomer und diesem auch sehr ähnlich, zeigt aber ein anderes Rotationsvermögen; sie schmilzt und sublimirt unter theilweiser Zersetzung; beim Erhitzen mit Kalk giebt sie Borneol. Beim Erhitzen von Borneol mit Stearinsäure auf 200° bildet sich stearinsaurer Borneoläther, $C_{20}H_{17}O . C_{36}H_{35}O_3$, welcher durch Behandeln mit Kalk und Aether und Erhitzen auf 150° gereinigt wird. Der reine Stearinsäure-Borneoläther ist ein zähflüssiges Oel, welches allmälig krystallinisch erstarrt, löslich in siedendem Alkohol und unzersetzt flüchtig ist. Mit Natron-Kalk erhitzt giebt es Borneol. Das benzoesaure Borneol verhält sich ähnlich dem Stearinsäureäther.

W e i t e r e r e c h t s d r e h e n d e B o r n e o l e. Durch längeres Kochen von 2 Thln. gewöhnlichem Japancamphor mit 1 Thl. Kalihydrat und 5 bis 6 Thln. Alkohol wird unter Aufnahme der Elemente des Wassers Borneol[1]) und eine Säure Camphinsäure gebildet:

$$\underbrace{2(C_{20}H_{16}O_2)}_{\text{Camphor}} + 2HO = \underbrace{C_{20}H_{18}O_2}_{\text{Borneol}} + \underbrace{C_{20}H_{16}O_4}_{\text{Camphinsäure}}$$

Der so erhaltene Borneocamphor zeigt alle wesentlichen Eigenschaften des oben beschriebenen Camphors, nur ist das Polarisationsvermögen $[\alpha] = + 44{,}9^0$.

[1]) Berthelot, Chim. organ. sur la synthese Bd. I, S. 147.

Digitized by Google

Endlich wird auch beim Destilliren von Bernstein mit Kalihydrat und viel Wasser ein Borneol [1]) erhalten, welches die Eigenschaften des gewöhnlichen Borneols zeigt, nur ist das Rotationsvermögen $[\alpha] = + 4{,}5^0$.

Linksdrehender Borneocamphor [2]): $C_{20}H_{18}O_2$. Das Fuselöl aus dem Weingeist der Krappwurzeln hinterlässt bei der fractionirten Destillation einen Rückstand, aus welchem durch Sublimation ein Camphor, $C_{20}H_{18}O_2$, erhalten wird, der neben der Zusammensetzung auch die wesentlichsten Eigenschaften des Borneols hat, nur links polarisirt: $[\alpha] = - 33{,}4^0$, also gerade so stark, wie Borneol rechts. Beim Erhitzen des linksdrehenden Borneols mit Salpetersäure bildet sich Japancamphor, welcher nach links polarisirt und zwar wieder ebenso stark, wie gewöhnlicher Japancamphor rechts polarisirt (s. S. 316). Mit Chlorzink oder wasserfreier Phosphorsäure erhitzt, giebt dieses Borneol einen Kohlenwasserstoff, dessen Geruch an den von Citronenöl oder Bergamottöl erinnert.

Camphor.

Laurineencamphor. Japancamphor. Camphol von Gerhardt. Campholaldehyd von Berthelot. Ein den flüchtigen Oelen sich anreihender Körper [3]). Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}O_2$; danach steht er zum Borneocamphor $C_{20}H_{18}O_2$ in der gleichen Beziehung wie Aldehyd zum Alkohol [4]). Er findet sich in den verschiedenen Theilen der in China und Japan einheimischen *Laurus camphora* in Blättern, Blüthen, Zweigen; in dem Holz oft in grösserer Menge, zum Theil in einzelnen reineren Massen abgeschieden. Der durch Oxydation von Borneol, sowie von dem weniger flüchtigen Theil des Spicköls erhaltene Camphor scheint in jeder Beziehung mit Laurineencamphor identisch zu sein; verschiedene andere Oele geben durch Oxydation Producte, welche wohl die Zusammensetzung des Laurineencamphors haben, aber in einzelnen Eigenschaften, besonders in optischer Beziehung sich verschieden zeigen, oder deren Identität wenigstens noch nicht festgestellt ist (siehe unten).

Der gewöhnliche Camphor bildet eine farblose, durchsichtige, krystallinisch-körnige Masse; isolirte Krystalle erscheinen als sechsseitige Tafeln

---

[1]) Berthelot und Buignet, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 115, S. 244. — [2]) Jeanjean, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 101, S. 94. — [3]) Blanchet und Sell, Annal. d. Pharm. Bd. 6, S. 304. Dumas, Ebendas. Bd. 6, S. 259. Dumas und Stas, Ebendas. Bd. 38, S. 184. Delalande, Ebendas. Bd. 38, S. 337. Claus, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 25, S. 257. Gerhardt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 45, S. 34. Rochleder, Ebendas. Bd. 44, S. 1. Döpping, Ebendas. Bd. 49, S. 353. Bineau, Ebendas. Bd. 70, S. 276. Berthelot, Ebendas. Bd. 110, S. 367. — [4]) Berthelot betrachtet den Camphor auch seinem Verhalten nach als Aldehyd des Borneols; gegen diese Annahme sprechen die Thatsachen, dass Camphor sich nicht mit den Bisulfiten der Alkalien verbindet, durch Chromsäure sich nicht oxydirt und durch Salpetersäure nicht in Camphinsäure verwandelt wird (vergl. Fittig und Tollens, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 129, S. 371).

Digitized by Google

oder als hexagonale Pyramiden; er hat einen starken eigenthümlichen Geruch und einen brennenden bitterlichen Geschmack; sein specif. Gewicht = 1,00 bei 0°, 0,99 bei 10°; er ist für sich zähe und lässt sich daher nicht zu Pulver zerreiben, durch Benetzen mit Alkohol wird er zerreiblich. Camphor löst sich in etwa 1000 Thln. kaltem Wasser, welches dadurch den Geruch und Geschmack desselben annimmt; bei höherem Druck oder bei Siedhitze löst er sich leichter; er ist in weniger als seinem gleichen Gewicht Alkohol, Aether, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Essigsäurehydrat und Aceton löslich, er löst sich leicht in flüchtigen und fetten Oelen und in einigen Harzen; er ist auch in Brom löslich. Die Gegenwart von Camphor erhöht die Löslichkeit von Quecksilberchlorid in Alkohol und Aether. In alkoholischer Lösung ist das Drehungsvermögen des Camphors $[\alpha] = + 47,4^0$. Er schmilzt bei 175° und siedet bei 204°; er verdampft aber schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig unter Verbreitung eines durchdringenden Camphorgeruchs; in einem nur zum Theil mit Camphor gefüllten Glase bilden sich im oberen Theil allmälig kleine glänzende Krystalle; seine Tension ist im Vacuum bei 15° = 0,004 Meter; auf Wasser verdampft Camphor schneller als an der Luft; kleine Stücke Camphor auf Wasser geworfen schwimmen darauf, und zeigen, wenn die Oberfläche ganz frei von Fett ist, eine rasche rotirende Bewegung.

Zur Gewinnung von Camphor wird das zerkleinerte Holz von *Laurus camphora* in eisernen Destillirblasen, deren thönerner Helm mit Reisstroh ausgefüttert ist, mit Wasser erhitzt; der Camphor setzt sich im Stroh als graues körniges Sublimat ab. Dieser „rohe Camphor" wird dann in Europa gewöhnlich unter Zusatz von etwas Kalk oder Kreide in gläsernen Kolben sublimirt; der „raffinirte Camphor" kommt im Handel in kleinen Broden vor, welche eine ähnliche Form wie die Salmiakbrode, aber nur etwa $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ Kilogrm. Gewicht haben[1]).

Durch Glühhitze wird Camphor zersetzt unter Bildung von Naphtalin und flüchtigen Oelen; mit Thon gemengt erhitzt, destilliren verschiedene Kohlenwasserstoffe, darunter Cymen, neben unzersetztem Camphor, an der Luft erhitzt verbrennt er mit russender Flamme. Beim Erhitzen von Camphor mit Salpetersäure entsteht Camphorsäure (s. Bd. II., S. 586), Camphresinsäure (s. b. Terpentinöl S. 274) neben etwas Camphorsäureanhydrid und zwei anderen noch nicht näher untersuchten Säuren. Uebermangansäure bildet Camphorsäure.

Wasserfreie Phosphorsäure oder Chlorzink geben beim Erhitzen mit Camphor ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen und anderen Producten; zwischen 100° und 200° destilliren Toluol, Xylol, Pseudocumol, Cymol und Laurol ($C_{22}H_{16}$) neben kleinen Mengen anderer Kohlenwasserstoffe;

---

[1]) Vergl. Perret: Bullet. de la société chim. Novbr. 1867. Bd. 7, S. 313.

Digitized by Google

ausserdem sind noch verschiedene Producte gebildet, deren Siedpunkt über 200° liegt [1]).

Wird Camphor mit Schwefelsäurehydrat gelinde erwärmt, so soll Wasser ein bei 200° siedendes Oel abscheiden, welches wiederholt über Kalihydrat destillirt, wieder gewöhnlichen Camphor regenerirt (Delalande). War die Lösung von 1 Thl. Camphor in 4 Thln. Schwefelsäurehydrat längere Zeit auf 100° erwärmt, so entwickelt sich reichlich schweflige Säure; auf Zusatz von Wasser scheidet sich Camphor gemengt mit Camphren ab (s. S. 313). Wird die Lösung des Camphors in Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, so bilden sich durch Wasserentziehung Cymol und andere Kohlenwasserstoffe.

Chlorgas zersetzt selbst im Sonnenlicht den Camphor nur sehr wenig; bei Behandlung einer Lösung von Camphor in Phosphorchlorid mit Chlorgas bilden sich nach Claus Chlorsubstitutionsproducte, $C_{20}H_{12}Cl_4O_2$ und $C_{20}H_{10}Cl_6O_2$.

Mit wässeriger unterchloriger Säure erhitzt, verwandelt der Camphor sich in Monochlorcamphor, $C_{20}H_{15}ClO_2$, ein weisser, undeutlich krystallinischer, dem Camphor ähnlicher Körper, der bei 95° schmilzt und bei 200° anfängt sich zu zersetzen. Beim Erhitzen des Monochlorcamphors mit weingeistiger Kalilösung bilden sich verschiedene Producte, darunter Oxycamphor, $C_{20}H_{16}O_4$, der Camphinsäure von Berthelot isomer, in weissen, in Alkohol löslichen Nadeln krystallisirend, die dem Camphor ähnlich riechen und schmecken; sie sind ohne Zersetzung sublimirbar und verflüchtigen sich vollständig beim Sieden mit Wasser [2]).

Phosphorperchlorid zersetzt den Camphor leicht [3]), es bildet sich Phosphoroxychlorid neben chlorhaltenden Producten. Beim Zusammenbringen von 1 Aeq. Camphor mit 1 Aeq. Phosphorperchlorid findet schon in der Kälte Einwirkung statt, in der Wärme entwickelt sich Salzsäure und auf Zusatz von Wasser fällt das Chlorid, $C_{20}H_{15}Cl$ in weissen Flocken, die aus Alkohol umkrystallisirt werden. Dieser Körper, welcher dem Camphor ähnlich riecht, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, die Lösung ist optisch inactiv. Die Krystalle verdampfen schon bei gewöhnlicher Temperatur, sie schmelzen bei 60° und sublimiren leicht; bei höherer Temperatur zersetzen sie sich unter Entwickelung von Salzsäure.

Wird 1 Aeq. Camphor mit 2 Aeq. Phosphorperchlorid auf etwa 100° erhitzt, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein Chlorid, $C_{20}H_{16}Cl_2$ ab; das Product wird aus Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle sind weich, riechen nach Camphor und lösen sich in nahe 5 Thln. 87procentigem Alkohol; die Lösung polarisirt links. Dieses Chlorid verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch, es schmilzt bei nahe 70° und sublimirt theilweise; bei höherer Temperatur entweicht Salzsäure, wobei

---

[1]) Fittig, Köbrich und Jilke: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 145, S. 129. — [2]) Wheeler, Compt. rend. Bd. 65, S. 1046. Chem. Centralbl. 1868, S. 247. — [3]) Pfaundler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 115, S. 29.

Digitized by Google

wahrscheinlich zu gleicher Zeit das Chlorid, $C_{20}H_{15}Cl$, entsteht. Auch durch Erhitzen mit Antimonperchlorid und Quecksilberchlorid wird Camphor zersetzt; die Producte sind nicht näher untersucht.

Brom löst Camphor[1]); nach einiger Zeit scheiden sich braune Krystalle von Camphorbromür, $C_{20}H_{16}O_2Br_2$, ab; leichter bilden sie sich aus einer mit Brom versetzten Lösung von Camphor in Chloroform. Das Camphorbromür zersetzt sich besonders im Sonnenlicht in Bromwasserstoff und Monobromcamphor, $C_{20}H_{15}BrO_2$. Dieser Bromcamphor bildet sich auch, wenn das Camphorbromür oder ein Gemenge von Brom und Camphor in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf 100° erhitzt wird; es ist ein in Wasser unlöslicher, in Alkohol und Aether löslicher Körper, der bei 64° schmilzt und bei 274° siedet. Mit Wasser erhitzt, zersetzt er sich in Camphor, Bromwasserstoff und Brom. Wird Camphor mit 4 At. Brom erhitzt, so bildet sich ein schwarzes, schwierig zu reinigendes Product. Wird Monobromcamphor mit 2 At. Brom in geschlossenen Gefässen auf 120° erhitzt, so bildet sich Bromwasserstoff und Dibromcamphor, $C_{20}H_{14}Br_2O_2$, der in glänzenden terpentinölartig riechenden und bitterschmeckenden Prismen krystallisirt, die für sich bei 114° schmelzen, aber auch schon in siedendem Wasser flüssig werden, und bei 285° unter theilweiser Zersetzung destilliren. Eine Lösung von Camphor in Phosphorbromid giebt bei Einwirkung von Brom ölartige Substitutionsproducte.

Jod verbindet sich mit Camphor zu einem braunen, flüssigen, an der Luft rasch verdunstenden Körper, der in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist; er wird durch wässerige Alkalien zersetzt unter Abscheidung von Camphor. Beim Erhitzen eines innigen Gemenges von Jod und Camphor bildet sich ein Destillat, das sich in zwei Schichten theilt, die untere Schicht ist hauptsächlich jodhaltende Jodwasserstoffsäure, die obere ölige Schicht ist ein Gemenge verschiedener Zersetzungsproducte, Camphin, Camphokreosot (s. u.) und Colophen (S. 314 u. f.) enthaltend; im nicht flüchtigen Destillationsrückstand in der Retorte ist Camphoresin (s. S. 315). Beim Erhitzen von in Toluol gelöstem Camphor mit Kalium oder Natrium bildet sich zuerst $KO.C_{20}H_{15}O$; beim längeren Erhitzen entsteht Campholsäure (s. S. 314) und etwas Borneol[2]). Beim Erhitzen der obigen Verbindung von Kali und Camphor mit Jodäthyl bildet sich Aethylcamphor: $C_{20}H_{15}(C_4H_5)O_2$; mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetylcamphor: $C_{20}H_{15}(C_4H_3O_2)O_2$. Der Aethylcamphor ist flüssig, polarisirt + 61° und siedet bei etwa 230°; der Acetylcamphor ist flüssig, polarisirt + 7°, und siedet bei nahe 230°.

Camphor löst sich in wässeriger Kalilauge ohne Zersetzung; beim Erhitzen mit einer weingeistigen Kalilösung auf 180° bis 200° bildet sich Borneol und Camphinsäure (siehe S. 315); beim Erhitzen mit Kalihydrat

---

[1]) Laurent, Ebendas. Bd. 48, S. 251. Perkin, Chem. Centralbl. 1865, S. 958. Swarts, Jahresber. 1862, S. 462; 1866, S. 622. — [2]) Baubigny: Chem. Centralbl. 1866, S. 968. und 1868, S. 249.

Digitized by Google

unter stärkerem Druck entsteht Campholsäure. Kalk zersetzt Camphor bei Weissglühhitze unter Bildung von Kohlenoxyd, gasförmigen Kohlenwasserstoffen und Naphtalin; bei Rothglühhitze bildet sich Camphron, $C_{60}H_{44}O_2$, ein farbloses dünnflüssiges Oel von eigenthümlichem Geruch, bei etwa 75° siedend.

Camphor absorbirt Chlorwasserstoffgas und auch schweflige Säure, sowie Untersalpetersäure; die Menge der absorbirten Gase wechselt bedeutend nach Druck und Temperatur; 100 Thle. Camphor absorbiren bei mittlerem Druck und Temperatur etwa 20 Gew.-Thle. Chlorwasserstoff, oder 40 bis 50 Thle. schweflige Säure; letztere Verbindung ist flüssig und löst leicht Camphor auf, damit gesättigt enthält sie auf 4 Thle. Camphor 1 Thl. schweflige Säure (Bineau).

Camphren. Das Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Camphor[1]); Zusammensetzung: $C_{16}H_{12}O_2$, nach Schwanert: $C_{18}H_{14}O_2$, demnach isomer mit Camphoron (s. Bd. II, S. 586), jedoch nicht damit identisch. Ein schwach aromatisch riechendes Oel, von 0,97 specif. Gewicht; es ist selbst bei — 10° noch flüssig; es ist optisch unwirksam, unlöslich in Wasser und siedet bei 240°.

Zur Darstellung von Camphren wird 1 Thl. Camphor mit 4 Thln. Schwefelsäurehydrat 5 bis 6 Stunden lang auf 100° erhitzt; das auf Zusatz von Wasser sich dann abscheidende Oel wird mit Kalilauge gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt; bei 230° bis 240° geht Camphren über, bei höherer Temperatur ein Gemenge desselben mit Camphor, das von Neuem mit Schwefelsäure behandelt wird.

Camphren wird durch Kochen mit Schwefelsäure, sowie durch Schmelzen mit Kalihydrat zersetzt; es entsteht hierbei jedoch nicht Camphor.

Mit wasserfreier Phosphorsäure erhitzt, giebt Camphren einen bei 170° siedenden Kohlenwasserstoff, $C_{18}H_{12}$; mit Salpetersäure erhitzt, bildet es einen harzartigen Körper, der durch Auflösen in kohlensaurem Natron und Fällen mit Säure und Verdampfen der weingeistigen mit Thierkohle entfärbten Lösung Camphrensäure, $C_{18}H_8O_8$ giebt, eine weisse krystallinische Substanz, die geruch- und geschmacklos ist und sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst. Beim Erhitzen der Säure sublimirt ein Theil derselben als Anhydrid, ein Theil verkohlt. Von den Salzen der Camphrensäure ist das Barytsalz $2\,BaO\,.\,C_{18}H_6O_6$ amorph und in Wasser löslich; das Bleisalz $= 2\,PbO\,.\,C_{18}H_6O_6$ und das Silbersalz sind weisse Niederschläge.

Beim Erhitzen von 1 At. Camphren mit 1 At. Phosphorperchlorid bildet sich Chlorcamphryl, $C_{18}H_{13}Cl$; eine farblose neutrale Flüssigkeit von 1,03 specif. Gewicht und bei 205° siedend. Wird die Lösung von Camphren in Benzol mit Natrium und danach mit Jodmethyl behandelt, so entsteht Methylcamphren, $C_{18}H_{13}(C_2H_3)O_2$, eine farblose, gewürzhaft

[1]) Chautard, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 71, S. 310. Schwanert, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 123, S. 298.

Digitized by Google

riechende, bei nahe 230⁰ siedende Flüssigkeit. Bei Einwirkung von Chloracetyl auf die mit Natrium behandelte Lösung von Camphren entsteht Acetylcamphren, $C_{36}H_{27}(C_4H_3O_2)O_4$, ein dickflüssiges, unangenehm riechendes Oel von 0,95 specif. Gewicht, dessen Siedepunkt nahe 240⁰ liegt (Schwanert).

Campholsäure. Das Product der Einwirkung von Kalium oder von Kalihydrat auf Camphor, welcher hauptsächlich bei höherem Druck entsteht [1]). Zusammensetzung: $C_{20}H_{18}O_4$. Danach könnte diese Säure in die Oelsäurereihe gehören; sie ist aber der dorthin gehörenden Angelicasäure nicht homolog.

Die Campholsäure ist weiss krystallisirbar und sieht dann wie Camphor aus; sie ist sauer, wenig löslich in Wasser, doch ertheilt sie ihm einen schwachen aromatischen Geruch; sie löst sich leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt beim Verdampfen, sie schmilzt bei 80⁰ und siedet bei 250⁰ ohne Zersetzung.

Um Campholsäure darzustellen, bringt man Camphor und Kali-Kalk in eine lange Verbrennungsreihe, verschliesst diese vollständig und erhitzt auf 300⁰ bis 400⁰; die Masse wird dann mit Wasser ausgekocht und das Filtrat mit überschüssiger Säure versetzt, wonach die Campholsäure beim Erkalten krystallisirt. Die Campholsäure giebt bei der Destillation über wasserfreier Phosphorsäure Campholen, $C_{18}H_{16}$ (wahrscheinlich neben Kohlenoxyd), eine farblose Flüssigkeit, welche bei 135⁰ siedet. Durch überschüssiges Kali wird die Campholsäure erst bei hoher Temperatur zersetzt; die Producte sind nicht näher untersucht; sie enthalten weder Essigsäure noch Caprylsäure.

Die campholsauren Salze sind $MO.C_{20}H_{17}O_3$. Campholsaurer Kalk, $CaO.C_{20}H_{17}O_3$, wird durch Fällen mit Chlorcalcium erhalten; es ist ein weisses krystallinisches Pulver, welches sich viel leichter in kaltem als in kochendem Wasser löst; bei der trocknen Destillation bildet sich das Aceton dieser Säure Campholon, $C_{38}H_{34}O_2$.

Das durch Fällen erhaltene Silbersalz, $AgO.C_{20}H_{17}O_3$, bildet weisse käsige Flocken.

Camphin nennt Claus ein öliges Zersetzungsproduct aus Camphor durch Jod. Zusammensetzung: $C_{18}H_{16}$ (?) nach Gerhard ist es vielleicht unreines Cymen, ($C_{20}H_{14}$). Es wird aus dem Rohproduct (s. S. 312) durch Rectification über Kali-Kalk, zuletzt über Kalium erhalten. Es ist ein farbloses, leichtflüssiges Oel von eigenthümlichem Geruch, von 0,827 specif. Gewicht, welches bei 167⁰ bis 170⁰ siedet und sich leicht in Alkohol und Aether löst. Chlor zersetzt es leicht; es bilden sich ölartige Substitutionsproducte: Chlorcamphine, zuerst: $C_{18}H_{13}Cl_3$ und zuletzt $C_{18}H_{10}Cl_6$. Brom verhält sich wie Chlor.

Camphokreosot ist eine dem Kreosot ähnliche Flüssigkeit, leichter

---

[1]) Delalande, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 38, S. 337. Barth, Ebendas. Bd. 107, S. 249.

Digitized by Google

als Wasser, sonst dem Carvacrol (s. S. 298) ähnlich und vielleicht damit identisch, doch fehlt eine nähere Untersuchung.

Colophen nennt Claus ein aus Camphor und Jod erhaltenes dickflüssiges Oel von mildem Geschmack und veilchenartigem Geruch, welches nicht näher untersucht ist, daher seine Identität mit dem Colophen des Terpentinöls (Ditereben s. S. 270) nicht nachgewiesen.

Camphoresin. Der nicht flüchtige Rückstand bei Einwirkung von Jod auf Camphor, eine glasglänzende, geschmack- und geruchlose Masse; nach Claus $C_{22}H_{12}$ oder $C_{20}H_{12}$, löslich in starkem Alkohol, Aether oder Terpentinöl.

Camphinsäure[1]). Zusammensetzung: $C_{20}H_{16}O_4$. Ein Product, welches sich neben Borneol bildet, wenn Camphor mit weingeistiger Kalilösung in zugeschmolzenen Glasröhren auf 180⁰ bis 190⁰ erhitzt wird:

$$2\underbrace{(C_{20}H_{16}O_2)}_{\text{Camphor}} + 2\,HO = \underbrace{C_{20}H_{18}O_2}_{\text{Borneol}} + \underbrace{C_{20}H_{16}O_4}_{\text{Camphinsäure.}}$$

Zur Darstellung wird die alkalische Lösung nach dem Erhitzen mit Wasser versetzt abgedampft, der Rückstand mit Schwefelsäure nahezu neutralisirt und nach dem Verdampfen mit Alkohol ausgezogen; beim nochmaligen Verdampfen bleibt amorphes, leicht zerfliessliches camphinsaures Kali, aus welchem durch Schwefelsäure die Camphinsäure abgeschieden wird. Sie ist eine fast feste Masse, welche schwerer als Wasser und darin wenig löslich, leicht löslich in Alkohol ist. Salpetersäure zersetzt sie ohne Camphorsäure zu bilden. Die camphinsauren Alkalien sind leicht löslich in Wasser, unlöslich in concentrirter Kalilauge; die wässerige Lösung fällt die Salze von Blei, Eisen, Zink, Kupfer und Silber, nicht die Erdalkalien.

Isomere Modificationen von Camphor.

Man hat Körper von der Zusammensetzung des Laurineencamphors auf verschiedene Art erhalten; diese zeigen, wenn auch oft wesentlich die gleichen chemischen Eigenschaften, zum Theil doch abweichende optische Eigenschaften; man unterscheidet danach optisch verschieden wirkende Camphor; manche Camphorarten sind noch nicht hinreichend untersucht, um zu entscheiden, ob sie als identisch mit Japancamphor anzunehmen seien, oder nicht.

Rechtsdrehender Camphor. 1. Aus dem bei der fractionirten Destillation von Rosmarinöl etwas über 200⁰ übergehendem Oel scheidet sich beim Stehen Camphor ab, der rechts polarisirt, aber nur etwa ²/₃ so stark wie gewöhnlicher Camphor, dem er sich sonst ganz ähnlich verhält. Der flüssige Theil des Rosmarinöls giebt mit Salpetersäure behandelt noch mehr von diesem Camphor[2]).

---

[1]) Berthelot, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 110, S. 367. — [2]) Lallemand, Annal. de chim. et de phys. [3] Bd. 57, S. 412.

Digitized by Google

2. Durch gemässigte Oxydation des aus Bernstein erhaltenen Borneols (S. 309) bildet sich ein Camphor, dessen Rotationsvermögen $[\alpha] = + 9^0$ ist[1]). Der durch fortgesetztes Kochen von Bernstein mit Salpetersäure von Döpping[2]) erhaltene Camphor scheint die gleiche Modification zu sein.

Linksdrehender Camphor. Der bei 200° bis 220° siedende Theil des Oels von *Matricaria parthenium* giebt beim Abkühlen auf — 10° Camphor, dessen Rotationsvermögen — 47,4° ist, der sonst aber alle Eigenschaften des Laurineencamphors hat[3]).

Der gleiche Camphor entsteht durch Oxydation des linksdrehenden Borneols (s. S. 309) aus Krappfuselöl[4]).

Optisch inactiver Camphor scheidet sich aus den ätherischen Oelen mehrerer zu den Labiaten gehörenden Pflanzen ab, so aus Lavendelöl (von *Lavandula angustifolia*).

Verschiedene andere Camphore sind nicht näher untersucht, so der Camphor, welcher sich aus dem Oel von Salbei, von Majorann, von *Mentha pulegium*, *M. viridis*, *Origanum vulgare* u. a. m. absetzt; der aus dem krystallisirten Camphen des Terpentinöls durch Oxydation mittelst Platinmohr erhaltene Camphor[5]); die Camphore, welche durch Oxydation des Oels von Salbei, Wurmsamen, Valerianwurzel und Rainfarrnblumen mit Salpetersäure, oder aus Rainfarrnöl mit Chromsäure dargestellt sind[6]); aus Sassafrasöl erhält man durch Behandeln mit Chlor und dann mit Kalk auch Camphor[7]), sowie aus Camphoröl mit Salpetersäure[8]).

Helenin.

Alantcamphor. Findet sich in der Wurzel von *Inula Helenium*, und scheidet sich häufig aus dem weingeistigen Extract oder der Tinctur aber meistens unrein ab. Zusammensetzung: $C_{42}H_{28}O_6$ [9]).

Das Helenin bildet farblose, gewürzhaft schmeckende neutrale Krystalle, die sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Aether, in flüchtigen und fetten Oelen lösen; es schmilzt bei 72° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; bei 275° bis 280° kocht es, wobei ein kleiner Theil sich zersetzt.

---

[1]) Berthelot und Buignet: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 115, S. 240. — [2]) Döpping, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 49, S. 350. — [3]) Dessaignes und Chautard, Jahresber. 1853, S. 430, Ebendas. 1863, S. 555. — [4]) Jeanjean, Ebendas. 1856, S. 625. — [5]) Berthelot, Compt. rend. Bd. 47, S. 266; Jahresber. 1858, S. 441. — [6]) Rochleder, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 44, S. 1. Persoz, Berzelius' Jahresber. Bd. 23, S. 408. Vohl, Jahresber. 1853, S. 517. Gerhardt und Cahours, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 45, S. 40. — [7]) Faltin, Ebendas. Bd. 87, S. 376. — [8]) Macfarlane, Ebendas. Bd. 31, S. 72. — [9]) Gerhardt, Annal. d. chim. et phys. [2] Bd. 72, S, 163; [3] Bd. 12, S. 188; Berzelius' Jahresber. Bd. 25, S. 659. Vergl. Hoyer, Jahresber. 1864. S. 537; er giebt die Formel $C_{16}H_{14}O_5$; diese verlangt 12,8 Proc. Kohlenstoff weniger und 0,8 Proc. Wasserstoff mehr als Gerhardt's Formel, welche mit den Analysen von Gerhardt und Dumas vollkommen stimmt.

Digitized by Google

Das Helenin wird durch Auskochen der frischen Alantwurzeln mit Weingeist und Versetzen mit Wasser, oder durch Abdestilliren erhalten; es krystallisirt beim Erkalten des Rückstandes. Oder man destillirt die Wurzeln mit Wasser, wo dann das Helenin theils als Oel übergeht, theils aus dem wässerigen Destillat beim Stehen sich in Krystallen absetzt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es leicht gereinigt.

Das Helenin wird durch mässig verdünnte Salpetersäure nicht zersetzt; bei Einwirkung stärkerer Salpetersäure entsteht Nitrohelenin, $C_{42}H_{25}(NO_4)_3O_6$ (?), eine gelbe zerreibliche Masse, die sich leicht in Weingeist löst, sich aber nicht unzersetzt verflüchtigen lässt.

Concentrirte Schwefelsäure löst Helenin, beim Erwärmen wird es zersetzt; rauchende Schwefelsäure bildet Heleninschwefelsäure, deren Barytsalz leicht löslich und leicht zersetzbar ist. Beim Erhitzen von Helenin mit wasserfreier Phosphorsäure bildet sich unter Entwickelung von Kohlenoxyd Helenen, $C_{36}H_{24}$ oder $C_{38}H_{26}$, welches überdestillirt. Es ist ein farbloses Oel, riecht ähnlich wie Aceton, ist leichter als Wasser und siedet bei etwa 290⁰. Mit rauchender Schwefelsäure bildet es Helenenschwefelsäure, deren Barytsalz leicht löslich und nicht krystallisirbar ist.

Chlorgas zersetzt das geschmolzene Helenin; das so erhaltene Chlorhelenin, $C_{42}H_{24}Cl_4O_6$, ist ein gelbes Pulver, welches sich wenig in Wasser, leicht in heissem Weingeist und in Aether löst.

Das Helenin löst sich in Kalilauge ohne Veränderung zu erleiden; beim Schmelzen mit Kalihydrat wird ein Theil verkohlt, ein grosser Theil verflüchtigt sich unzersetzt; beim Erhitzen mit Kali und Kalk entweicht Wasserstoff. Concentrirte Essigsäure löst Helenin ohne Zersetzung. Salzsäuregas färbt es violett.

Cumarin.

Coumarin. Cumarylige Säure. Tonkacamphor; Tonkabohnenstearopten[1]). Ein flüchtiger aromatischer Körper, zuerst in den Tonkabohnen gefunden und für Benzoësäure gehalten. Nachdem er als eigenthümlich erkannt war, wurde er in verschiedenen Pflanzen, in *Asperula odorata*, in *Anthoxanthum odoratum*, in dem Kraut von *Orchis fusca*, in der Frucht von *Myroxylon toluiferum* u. s. w. gefunden; Cumarin soll

---

[1]) A. Vogel, Gilbert's Annal. Bd. 64, S. 161. Guibourt, Histoire des drogues simples. Boullay u. Boutron-Charlard, Journ. d. Pharm. Bd. 11, S. 480. Buchner, dessen Repert. Bd. 24, S. 126. Delalande, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 45, S. 332. Bleibtreu, Ebend. Bd. 59, S. 177. Fontana u. Guillemette, Ebend. Bd. 14, S. 324. Kossmann, Ebend. Bd. 52, S. 387. Gössmann, Ebend. Bd. 98, S. 66. Chiozza u. Frapoli, Ebend. Bd. 95, S. 252. Procter, Jahresber. 1860. S. 486. Gobley, Journ. de Pharm. [3] Bd. 17, S. 348. Bley, Archiv d. Pharm. Bd. 142, S. 32; Chem. Centralbl. 1858. S. 827. Zwenger u. Dronke, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 123, S. 147. Zwenger u. Bodenbender, Ebend. Bd. 126, S. 257; Chem. Centralbl. 1863. S. 803.

Digitized by Google

auch in den Datteln enthalten sein; in kleinen Krystallen findet es sich auf den Blättern von *Liastris odoratissima*; ob der krystallinische Ueberzug auf Vanille Cumarin sei, ist noch nicht bestimmt nachgewiesen. Der in dem Steinklee (*Melilotus officinalis*) enthaltene krystallinische Körper ward früher auch für reines Cumarin gehalten; nach Zwenger ist er aber eine Verbindung von Cumarin mit Melilotsäure (s. unten). Der in der Gartenraute und in den Fahamblättern (von *Angraecum fragrans*) enthaltene krystallinische Körper scheint auch nicht reines Cumarin zu sein, sondern eine Verbindung desselben, ob mit Melilotsäure oder mit einer anderen Säure bleibt noch zu untersuchen. Zusammensetzung des Cumarins: $C_{18}H_6O_4$.

Das Cumarin bildet sich künstlich bei Einwirkung von Salicylwasserstoff-Natrium auf Essigsäureanhydrid; die Reaction ist folgende [1]):

$$\underbrace{NaO.C_{14}H_5O_3}_{\text{Salicyligs. Natron}} + \underbrace{C_8H_6O_6}_{\text{Essigsäure}} = \underbrace{NaO.C_4H_3O_3}_{\text{Essigs. Natron}} + \underbrace{C_{18}H_6O_4}_{\text{Cumarin}} + 2\,HO.$$

Demnach ist das Cumarin $\left.\begin{matrix}C_{14}H_3O_2\\C_4\,H_3O_2\end{matrix}\right\}$ Acetyl-Diptyl nach Perkin.

Cumarin bildet farblose seideglänzende harte blätterige oder prismatische Krystalle von angenehm gewürzhaftem Geruch, der besonders beim Reiben zwischen den Fingern bemerkbar wird; es schmeckt warm und stechend, ist in etwa 400 Thln. kaltem oder 45 Thln. siedendem Wasser löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, fetten oder flüchtigen Oelen; der Schmelzpunkt ist früher zu 40° bis 50°, von Zwenger und von Perkin 67° gefunden [2]); es verflüchtigt sich schon mit den Dämpfen des siedenden Wassers; für sich siedet es bei 270° (290° nach Perkin) und sublimirt in weissen Nadeln; der Dampf riecht nach bitteren Mandeln.

Das Cumarin wird aus den Tonkabohnen durch Ausziehen mit Aether oder durch Auskochen mit starkem Weingeist dargestellt; nach dem Abdampfen der Tinctur und Mischen des Rückstandes mit Wasser scheidet sich unreines Cumarin krystallinisch ab; durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser oder Weingeist mit Zusatz von Thierkohle wird reines Cumarin erhalten. 100 Grm. Tonkabohnen geben 1,4 Grm. Cumarin.

Das Cumarin ist unveränderlich an der Luft; Chlor und Brom geben weisse krystallinische Substitutionsproducte; bei der Behandlung mit in Alkohol gelöstem Jod entsteht eine bronzefarbige Substanz. Antimonperchlorid giebt eine gelbe krystallinische, Chlorantimon haltende Verbindung, deren empirische Formel $2\,(C_{18}H_6O_4).SbCl_5 + 2\,HCl$ ist, ob dieser Körper aber Cumarin oder Chlorcumarin, ob Antimonchlorid oder Perchlorid enthält, ist nicht bestimmt nachgewiesen. Concentrirte Salzsäure verändert Cumarin nicht; concentrirte Schwefelsäure verkohlt es; concen-

[1]) Perkin Journ. Chem. Society Bd. 6, S. 53; Chem. Centralbl. 1868. S. 296. — [2]) Gobley giebt den Schmelzpunkt des Cumarins zu 120° an, das ist der Schmelzpunkt von melilotsaurem Cumarin (s. S. 319).

Digitized by Google

trirte Salpetersäure bildet Nitrocumarin, $C_{18}H_5(NO_4)O_4$, welches weisse seideglänzende Nadeln bildet, sich in Wasser, Alkohol und Aether, wenig in der Kälte und auch beim Sieden ziemlich schwierig löst und bei 170° schmilzt.

Das Nitrocumarin sublimirt bei hoher Temperatur unzersetzt; durch Kochen mit concentrirter Kalilauge wird es zersetzt; durch Einwirkung von Eisenfeile und Essigsäure wird es zu Cumaramin, $C_{18}H_7NO_4$, einem in röthlich gelben langen Nadeln krystallisirenden basischen Körper, welcher sich in Wasser und Alkohol wenig in der Kälte, viel leichter bei Siedhitze löst, in Aether aber fast unlöslich ist; es schmilzt bei nahe 170° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in gelben Blättchen. Durch Kochen mit Aetzlauge wird es rasch zersetzt.

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf wässeriges Cumarin soll auch Salicylsäure entstehen; nach Zwenger entsteht hierbei Hydrocumarsäure oder Melilotsäure (s. S. 320).

Verdünnte wässerige Kalilauge löst das Cumarin ohne Zersetzung; beim Erhitzen mit starker wässeriger oder weingeistiger Kalilösung bildet sich Cumarinsäure, $C_{18}H_8O_6$ (s. unten); beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Salicylsäure neben anderen Producten; nach Chiozza bildet sich hierbei zugleich essigsaures Salz:

$$\underbrace{C_{18}H_6O_4}_{\text{Cumarin}} + 2(KO.HO) + 2HO = \underbrace{KO.C_{14}H_5O_5}_{\text{Salicylsaures Kali}} + \underbrace{KO.C_4H_3O_3}_{\text{Essigsaures Kali}} + 2H.$$

Es kann sich hierbei aber auch durch weiter gehende Oxydation kohlensaures Salz bilden:

$$\underbrace{C_{18}H_6O_4}_{\text{Cumarin}} + 5KO + 9HO = \underbrace{KO.C_{14}H_5O_5}_{\text{Salicyls. Kali}} + 4KO.CO_2 + 10H.$$

Das Cumarin löst sich in wässerigen Säuren etwas leichter als in Wasser, es verbindet sich aber weder mit Säuren, noch mit Basen.

Cumarin wirkt in grösseren Gaben narkotisch; es geht unzersetzt in den Harn über.

Analog der Bildung von Cumarin aus salicyligsaurem Natron mittelst Essigsäureanhydrid entstehen durch homologe Säureanhydride dem Cumarin homologe Körper [1]): Butyro-Cumarin, $C_{22}H_{10}O_4$, ein krystallinischer Körper, der bei 70° schmilzt und über 290° siedet; Valero-Cumarin, $C_{24}H_{12}O_4$, bildet glänzende Krystalle, die bei 54° schmelzen und bei 301° unter geringer Zersetzung destilliren; diese Homologe geben bei der Zersetzung mit Kali die der Cumarinsäure homologen Butyro-Cumarinsäure und Valerocumarinsäure.

Der aus *Melilotus officinalis* dargestellte Körper, nach den früheren Untersuchungen für identisch mit dem Cumarin der Tonkabohnen gehal-

---

[1]) Perkin: Journ. Chem. Soc. Bd. 6, S. 56; Chem. Centralbl. 1868 S. 297.

Digitized by Google

ten, ist nach Zwenger, Droncke und Bodenbender eine Verbindung von Cumarin mit Melilotsäure oder Hydrocumarsäure: $C_{18}H_6O_4 . C_{18}H_{10}O_6 = C_{36}H_{16}O_{10}$. Das melilotsaure Cumarin bildet farblose glänzende Tafeln oder Blättchen; es riecht wie Cumarin und schmeckt gewürzhaft bitter, es reagirt sauer und unterscheidet sich dadurch von neutral reagirendem Cumarin. Es löst sich wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser, sehr leicht in Weingeist und Aether; das melilotsaure Cumarin verflüchtigt sich beim langsamen Erhitzen ohne zu schmelzen, rasch erhitzt schmilzt es bei nahe 128°, mit etwas Wasser erhitzt schon bei 98°; die Dämpfe riechen wie Cumarin und zugleich etwas nach Zimmtöl. Das melilotsaure Cumarin wird aus dem wässerigen, zur Honigconsistenz eingedampften Extract des Krautes von *Melilotus officinalis* dargestellt, indem zuerst wiederholt mit Aether ausgezogen und der beim Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand einige Mal mit Wasser ausgekocht wird; es scheidet sich beim Erkalten in Krystallen ab, während in der Mutterlauge Melilotsäure und ein saures Oel zurückbleiben.

Das melilotsaure Cumarin wird durch Ammoniak schon in der Kälte zersetzt, indem sich melilotsaures Ammoniak bildet und gewöhnliches Cumarin abgeschieden wird. Das melilotsaure Cumarin reducirt Goldchlorid und ammoniakalische Silberlösung. Die wässerige Lösung wird durch Bleiessig weiss, durch Eisenchlorid rothbraun gefällt.

Wird melilotsaures Cumarin mit nicht zu viel Bleiessig gefällt, der Niederschlag nach dem Abwaschen mit Wasser getrocknet und mit Alkohol und Aether ausgezogen, und das Bleisalz in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so wird durch Abdampfen des Filtrats Melilotsäure oder Hydrocumarsäure [1]) erhalten, $C_{18}H_{10}O_6$. Reiner wird die Säure erhalten, wenn das Bleisalz durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser zuerst gereinigt ward. Diese Säure entsteht auch durch Einwirkung von Natriumamalgam auf wässeriges Cumarin.

Die Melilotsäure ist isomer mit der Phloretinsäure (s. Bd. II, S. 354), unterscheidet sich aber von derselben durch den Schmelzpunkt (Phloretinsäure schmilzt bei 128° bis 130°), sowie durch die abweichenden Eigenschaften der Salze.

Die Hydrocumarsäure bildet kleine farblose Krystalle, die schwach aromatisch riechen, einen zusammenziehenden Geschmack und saure Reaction haben. Sie löst sich in Wasser (bei 18° in 20 Thln., bei 40° in 0,9 Thln.), Weingeist und Aether; sie schmeckt sauer und schmilzt bei 82°; beim Erhitzen wird sie zersetzt; es destillirt Wasser und ein zimmtartig riechendes Oel, während etwas Kohle zurückbleibt; beim Rectificiren des Oels über Chlorcalcium erstarrt das Destillat zu glänzenden Krystallen von Melilotsäure-Anhydrid, $C_{18}H_8O_4$, die bei 25° schmelzen und bei 272° unzersetzt destilliren. Das Anhydrid löst sich nicht in kaltem, wenig in

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Suppl. Bd. 5, S. 100; Chem. Centralbl. 1868. S. 401.

Digitized by Google

kochendem Wasser; beim längeren Erwärmen mit Wasser oder nach langem Stehen an der Luft geht es durch Wasseraufnahme wieder in Melilotsäure über. Bei Einwirkung von Ammoniakgas bildet sich Melilotsäure-Amid, $C_{18}H_9O_4.NH_2$, ein in seideglänzenden Nadeln krystallisirender Körper.

Bei Einwirkung von Brom auf Melilotsäure bildet sich Dibrommelilotsäure, $C_{18}H_8Br_2O_6$, welche in feinen seideglänzenden fast weissen Nadeln krystallisirt, die bei 115° schmelzen und bei höherer Temperatur unzersetzt destilliren. Bei der Behandlung von Melilotsäure mit Salpetersäure entstehen gelbliche Nadeln von Dinitromelilotsäure ($C_{18}H_8[NO_4]_2O_6$), zuweilen neben etwas Oxalsäure. Die Nitrosäure schmilzt bei 155° und destillirt grösstentheils unzersetzt. Die Säure färbt organische Stoffe intensiv gelb, ähnlich wie Pikrinsäure.

Die Melilotsäure verbindet sich mit den Basen, zersetzt die Carbonate und löst Eisen unter Wasserstoffentwickelung; ihre Salze sind meistens in Wasser und Weingeist löslich und krystallisirbar. Die Salze sind: $MO.C_{18}H_9O_5$; die Salze der Alkalien und das Barytsalz sind in Wasser und Alkohol löslich; das Kalisalz, $KO.C_{18}H_9O_5$, bei 125° getrocknet, wird durch Verdampfen der wässerigen Lösung in blätterigen Krystallen erhalten. Das Ammoniaksalz bildet seideglänzende Nadeln. Das Barytsalz, $BaO.C_{18}H_9O_5 + 3HO$, krystallisirt in perlmutterglänzenden Nadeln. Das Kalksalz ist selbst in der Wärme nur schwer löslich; ebenso das Kupfersalz, $CuO.C_{18}H_9O_5 + HO$, welches als spangrüner Niederschlag erhalten wurde. Das durch Fällen mit Bleiessig erhaltene Bleisalz, $PbO.C_{18}H_9O_5$, ist krystallinisch, unlöslich in Wasser und Weingeist, aber löslich in Bleiessig. Melilotsaures Zinkoxyd $ZnO.C_{18}H_9O_5 + HO$, krystallisirt aus siedendem Wasser in weissen Tafeln. Das Silbersalz, $AgO.C_{18}H_9O_5$, durch doppelte Zersetzung als käsiger Niederschlag erhalten, krystallisirt beim Verdunsten der wässerigen Lösung in feinen Nadeln.

Der Melilotsäure-Aether, $C_4H_5O.C_{18}H_9O_5$, aus dem Silbersalz und Jodäthyl dargestellt, bildet farblose klinorhombische Prismen, die bei 34° schmelzen und bei 273° sieden, und in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Cumarsäure oder Cumarinsäure, $C_{18}H_8O_6$, das Product der Einwirkung von Kalihydrat auf Cumarin entsteht einfach durch die Aufnahme der Elemente des Wassers. Die durch längeres Kochen des Cumarins mit wässeriger concentrirter Kalilauge dargestellte Säure wird durch Umkrystallisiren von den etwaigen Beimengungen, besonders Cumarin und Salicylsäure gereinigt. Die Cumarsäure bildet weisse spröde Krystallblättchen, welche bitter schmecken und sauer reagiren, sie löst sich in siedendem Wasser, in Alkohol und Aether, schmilzt bei 190° und sublimirt bei höherer Temperatur in weissen Blättchen unter Zurücklassung eines braunen harzigen Rückstandes. Durch Einwirkung von Natriumamalgam geht sie in Hydrocumarsäure (Melilotsäure) über.

Digitized by Google

Die Cumarinsäure giebt bei längerem Kochen mit starker Kalilauge oder beim Schmelzen mit Kalihydrat Salicylsäure, kohlensaures Kali und Wasserstoff (s. S. 319). Bei fortgesetzter Einwirkung von Kalihydrat wird durch Zerlegung der Salicylsäure auch Phenylalkohol neben Kohlensäure ($C_{14}H_6O_6 = C_{12}H_6O_2 + C_2O_4$) gebildet; daher bei Darstellung der Säure aus Cumarin neben Cumarinsäure gleichzeitig Salicylsäure und Phenylalkohol erhalten werden können.

Die Cumarinsäure zersetzt die kohlensauren Salze, die cumarinsauren Alkalien und Erdalkalien sind in Wasser löslich; das cumarinsaure Blei ist ein weisser, das Silbersalz ein hellgelber Niederschlag; letzteres Salz aus neutralem Ammoniaksalz durch Silbernitrat gefällt ist $AgO.C_{18}H_7O_5$; es wird bei 100° nicht verändert.

Iriscamphor.

Ein flüchtiges, durch Destillation der Iriswurzel (von *Iris florentina*) mit Wasser erhaltenes Product[1]). Zusammensetzung: $C_{16}H_{16}O_4$. Es scheidet sich auf dem Wasser in weissen Schuppen ab, die sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist lösen, und aus dieser nach Veilchen riechenden Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisiren.

Anemonin.

Anemonencamphor. Pulsatillencamphor. Ein flüchtiges Product aus verschiedenen Ranunculaceen, *Anemone pulsatilla* und *pratensis*, *R. flammula*, *R. bulbosus* u. a. Zusammensetzung: $C_{30}H_{12}O_{12}$.

Das Anemonin krystallisirt in farblosen glänzenden und zerreiblichen Säulen; es ist geruchlos, schmeckt nur im geschmolzenen Zustande beissend und brennend und macht die Zunge für mehrere Tage unempfindlich; es löst sich kaum in kaltem und wenig in heissem Wasser; es löst sich auch in Weingeist und Aether in der Kälte kaum, reichlicher in der Hitze, worauf es beim Erkalten wieder herauskrystallisirt. Es löst sich in Chloroform, in heissen flüchtigen und fetten Oelen.

Aus dem über Anemonkraut destillirtem Wasser, welches einen scharfen Geschmack und Geruch hat, setzen sich besonders nach mehrmaligem Cohobiren Krystalle von Anemonin gemengt mit amorpher Anemonsäure ab; durch Auflösen in Weingeist und Umkrystallisiren wird das Anemonin rein erhalten.

Oder man schüttelt das über frisches Kraut von blühender *Anemone pratensis* destillirte Wasser mit $^1/_{10}$ Chloroform und krystallisirt den beim Verdampfen bleibenden Rückstand aus Alkohol um.

Das Anemonin ist in dem Kraut und dem frischen Destillat, wie es scheint, nicht fertig gebildet enthalten; wird das frisch destillirte Wasser

---

[1]) Dumas, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 15. S. 158.

Digitized by Google

mit Aether geschüttelt, so löst dieses ein ätherisches scharfes Oel auf, welches in Berührung mit Wasser sich in Anemon und Anemonsäure spalten soll (?).

Das Anemonin fängt schon bei etwa 150° an sich gelb zu färben und zu zersetzen; es verkohlt erst über 300°; beim Erhitzen mit Salpetersäure giebt es Oxalsäure. Es löst sich in wässerigen Alkalien mit gelber Farbe, damit neutrale amorphe Producte bildend, anemoninsaure Salze; aus dem Barytsalz lässt sich eine gelbe krystallisirbare Substanz abscheiden.

Beim Kochen von Anemonin mit Wasser und Bleioxyd oder Silberoxyd scheiden sich aus den heiss filtrirten Flüssigkeiten krystallisirbare Verbindungen des Anemonins mit den Oxyden ab; die Bleiverbindung ist $2\,PbO\,.\,C_{30}H_{12}O_{12}$.

Das Anemonin ist giftig.

Die neben dem Anemonin aus dem wässerigen Destillat sich absetzende Anemonsäure, $C_{30}H_{14}O_{14}$, ist ein weisses amorphes geschmackloses Pulver; es löst sich weder in Wasser, noch in Weingeist oder Aether; es ist nicht flüchtig; durch Einwirkung von Basen wird es in eine nicht lösliche gelbe oder braune Masse verwandelt, während die alkalische Lösung sich auch färbt [1]).

Cubebin.

Cubebencamphor. Ein krystallinischer Bestandtheil der Cubeben von *Piper Cubeba*, welcher sich zuweilen aus dem ätherischen Extract absetzt. Zusammensetzung: $C_{20}H_{10}O_6$.

Das Cubebin krystallisirt in kleinen farblosen glänzenden Nadeln oder Blättchen, welche geruch- und geschmacklos sind und sich selbst in kochendem Wasser nur wenig lösen; sie lösen sich in nahe 200 Thln. kaltem oder 10 Thln. kochendem Weingeist, in 26 Thln. Aether von 12°; wenig in Chloroform, leichter in flüchtigen und fetten Oelen.

Man benutzt zur Darstellung von Cubebin am besten die zur Destillation von flüchtigem Oel verwendeten Cubeben, indem man sie nach dem Trocknen mit Weingeist extrahirt, die Flüssigkeit eindampft, und mit Kalilauge behandelt, der Rückstand, unreines Cubebin, wird mit Wasser abgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

---

[1]) Heyer, Crell's neue Entd. Bd. 4, S. 42. Schwarz, Mag. f. Pharm. Bd. 10 S. 193; Bd. 19, S. 168. Fehling, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 38, S. 278. J. Müller, Pharm. Centralbl. 1850. S. 618. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 75, S. 209. Dobrashinsky, Buchn. N. Repert. [3] Bd. 13, S. 560; Chem. Centralbl. 1865. S. 781. Löwig u. Weidmann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 32, S. 276, fanden für Anemonin die Zusammensetzung $C_7H_8O_4$; es soll in Berührung mit Basen sich in Anemoninsäure: $C_7H_5O_6$ verwandeln. Die Abweichungen in der Zusammensetzung und den Eigenschaften von dem oben beschriebenen Anemonin sind nicht erklärt.

Digitized by Google

Das Cubebin löst sich in heisser Essigsäure, daraus beim Erkalten krystallisirend. Es schmilzt bei 120° und zersetzt sich dabei; es wird durch heisse Salzsäure nicht verändert; auch durch wässerige Alkalien wird es nicht verändert, noch bildet es damit eine Verbindung [1]).

Asaron.

Haselwurzcamphor. Asarit [2]). Ein Bestandtheil der Wurzel von *Asarum Europaeum.* Zusammensetzung: $C_{40}H_{26}O_{10}$. Das Asaron krystallisirt in farblosen durchsichtigen Prismen, nach Görz schmeckt und riecht es camphorartig, nach Gräger ist es geschmack- und geruchlos; es löst sich wenig in heissem Wasser, leicht in Weingeist, Aether und flüchtigen Oelen; es schmilzt bei 40° (bei 70° nach Gräger); in geringer Menge vorsichtig erhitzt, sublimirt es zum grossen Theil unzersetzt.

Asaron setzt sich beim Destilliren von Wasser über Asarumwurzel theils im Hals der Retorte schon an, theils scheidet es sich aus dem wässerigen Destillat ab. Es wird beim Erhitzen auf 280° bis 300° zersetzt; beim längeren Kochen mit Weingeist verwandelt es sich in eine rothe amorphe harzige Masse.

Asaron wird durch Erhitzen mit Salpetersäure, Chromsäure oder Schwefelsäure zersetzt. Chlor bildet ein Substitutionsproduct.

Urson.

Bestandtheil der Blätter von *Arbutus Uva ursi.* Zusammensetzung: $C_{40}H_{34}O_4$. Das Urson [3]) bildet farblose seideglänzende Krystallnadeln, welche sich schwierig in Weingeist und Aether lösen, in Wasser, wässerigen Säuren und Alkalien unlöslich sind. Urson schmilzt bei 200° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; bei höherer Temperatur sublimirt es anscheinend unverändert.

Urson ist in dem in Wasser unlöslichen Theil des weingeistigen Extracts der Blätter von *Arbutus Uva ursi* enthalten (s. Arbutin, Darstellung S. 99). Durch Abwaschen des Rückstandes mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol wird es rein dargestellt.

Das Urson wird durch Erhitzen mit Säuren zersetzt.

---

[1]) Monheim, Buchn. Repert. Bd. 44, S. 199. Steer, Ebend. Bd. 61, S. 85; Bd. 71, S. 119. Soubeiran u. Capitaine, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 31, S. 190. Schuck, Buchner's neues Repert. Bd. 1, S. 213. Engelhardt, Ebend. Bd. 3, S. 1. — [2]) Lassaigne u. Feneulle, Neues Trommsd. Journ. Bd. 5, 2, S. 72. Sell u. Blanchet, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 6, S. 296. Gräger, Jahresber. Bd. 12, S. 240. Schmidt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 53, S. 156. — [3]) Trommsdorff, Chem. Centralbl. 1855. S. 115. Hlasiwetz, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 66, S. 123.

Digitized by Google

Xanthoxylin.

Ein im japanischen Pfeffer, der Frucht von *Xanthoxylum piperatum*, enthaltener Körper[1]). Zusammensetzung: $C_{40}H_{24}O_{16}$. Es bildet farblose glänzende neutrale Krystalle, die schwach nach Stearin riechen und gewürzhaft schmecken; es löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether; es schmilzt bei 80° und lässt sich bei höherer Temperatur destilliren.

Das Xanthoxylin geht beim Destilliren des zerquetschten Pfeffers mit Wasser über, gemengt mit einem flüssigen Kohlenwasserstoff, dem Xanthoxylen, und Wasser; durch Abdestilliren des Kohlenwasserstoffs bei 130° und Krystallisiren wird das Xanthoxylin rein erhalten. Es giebt mit Salpetersäure Oxalsäure.

Das Xanthoxylen, $C_{20}H_{16}$, ist ein farbloses stark lichtbrechendes Oel von gewürzhaftem Geruch; es ist leichter als Wasser und siedet bei 162°. Es giebt mit Salzsäure eine flüssige Verbindung.

Schwefelhaltende ätherische Oele.

An die sauerstoffhaltenden Oele reihen sich diejenigen an, welche Schwefel enthalten; sie werden vorzugsweise aus zu den Cruciferen gehörenden Pflanzen erhalten. Die am genauesten untersuchten hierher gehörenden Oele sind das Knoblauchöl und das Senföl; das erstere hauptsächlich Allylsulfuret und vielleicht Allyloxyd enthaltend (vergl. den Artikel Bd. I, S. 381), das Senföl hauptsächlich Allylrhodanür enthaltend (vergl. Bd. I, S. 373). Allylsulfuret oder ähnliche Verbindungen finden sich namentlich noch im ätherischen Oel von Kraut und Samen von *Iberis amara*, von Kraut der *Alliaria officinalis*, von Wurzel und Samen von *Raphanus sativus*, dem Kraut von *Thlaspi arvense* u. a. m. — Allylrhodanür findet sich vielleicht zum Theil neben dem Sulfuret im ätherischen Oel des Meerrettigs und des Löffelkrauts und der frischen Wurzeln von *Alliaria officinalis*, des Samen von *Capsella bursa pastoris*, von *Sisymbrium officinale* u. s. w. Das ätherische Oel aus *Asa foetida* ist dem Knoblauchöl ähnlich, enthält vielleicht ein Polysulfuret von Allyl. Einige dieser Oele sind fertig gebildet in den Pflanzentheilen enthalten, die meisten vielleicht bilden sich erst bei Einwirkung von Wasser auf gewisse Pflanzenbestandtheile (vergl. Allylrhodanür Bd. I, S. 373). Viele dieser Oele riechen scharf und bringen auf der Haut eine Röthung hervor.

---

[1]) Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 89, S. 251; Bd. 104, S. 326.

Digitized by Google

Durch trockene Destillation erhaltene Oele und ähnliche Producte.

Steinöl.

Erdöl, Petroleum [1]). *Oleum petrae.* Ein an vielen Orten aus der Erde hervorquellendes Oel, so bei Baku am kaspischen Meer, bei Amiano in Italien, Tegernsee in Bayern, bei Sehnde in Hannover, in Galizien, verschiedenen Orten Chinas und Indiens, in reichlichster Menge besonders in Pennsylvanien und Canada und anderen Gegenden Nordamerikas.

Das rohe Erdöl ist immer ein Gemenge von flüchtigen und nicht flüchtigen Substanzen; das rectificirte Oel ist ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe. Das amerikanische Oel, welches am genauesten untersucht ist, enthält hauptsächlich Kohlenwasserstoffe, C_nH_{n+2}, eine kleine Menge Benzol und Homologe; zuweilen auch in geringer Menge Verbindungen der Phenylreihe; ausserdem nicht flüchtige feste Substanzen wie Paraffin und ähnliche Körper. Manche Erdöle enthalten auch von den Kohlenwasserstoffen C_nH_n.

Der flüchtigere Theil des amerikanischen Erdöls enthält nach Pelouze und Cahours besonders folgende Kohlenwasserstoffe:

Aethylwasserstoff	C_4H_6	farbloses Gas					
Propylwasserstoff	C_6H_8	bei gewöhnl. Temperatur farbloses Gas von 1,6 specif. Gewicht; bei — 25° farblose fast geruchlose Flüssigkeit von 0,61 specif. Gew.					
Butylwasserstoff	C_8H_{10}	specif.	Gewicht	0,600	Siedepunkt	gegen	0°
Amylwasserstoff	$C_{10}H_{12}$	„	„	0,628	„	„	30°
Capronylwasserstoff	$C_{12}H_{14}$	„	„	0,669	„	„	68°
Oenanthylwasserstoff	$C_{14}H_{16}$	„	„	0,699	„	„	93°
Caprylwasserstoff	$C_{16}H_{18}$	„	„	0,726	„	„	117°
Pelargylwasserstoff	$C_{18}H_{20}$	„	„	0,741	„	„	137°
Rutylwasserstoff	$C_{20}H_{22}$	„	„	0,757	„	„	160°
Undecylwasserstoff	$C_{22}H_{24}$	„	„	0,766	„	„	181°
Laurylwasserstoff	$C_{24}H_{26}$	„	„	0,778	„	„	199°
Coccinylwasserstoff	$C_{26}H_{28}$	„	„	0,796	„	„	219°
Myristylwasserstoff	$C_{28}H_{30}$	„	„	0,809	„	„	238°
Benylwasserstoff	$C_{30}H_{32}$	„	„	0,825	„	„	260°
Palmitylwasserstoff	$C_{32}H_{34}$	„	„	—	„	„	280°

[1]) Ueber Rangoontheer s. Christison und Gregory, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 4, S. 1. — Warren de la Rue und Müller; Ebendas. Bd. 70, S. 300. — Warren und Storer, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 102, S. 441.

Persisches Oel: Unverdorben, Schweigg. Journ. Bd. 57, S. 243. — Hess, Poggend. Annal. Bd. 34, S. 417. — Blanchet und Sell, Annal. d. Pharm. Bd. 6, S. 309.

Digitized by Google

Beim fractionirten Destilliren des aus Rangoontheer erhaltenen Oels destilliren bei 100° bis 125° Kohlenwasserstoffe, wahrscheinlich Oenanthyl- und Caprylwasserstoff gemengt mit Toluol und mit Oelen von der Zusammensetzung C_nH_n; zwischen 140° und 150° kommt Xylol und Pelargonylwasserstoff; über 150° bis 170° destillirt Pelargonen und Isocumol; bei 175° Rutylen $C_{20}H_{20}$ specif. Gewicht = 0,82; bei 190° Margarylen $C_{22}H_{22}$ = 0,84 specif. Gewicht; bei 215° Laurylen $C_{24}H_{24}$ von 0,85 specif. Gewicht; bei 230° Coccinylen $C_{26}H_{26}$ = 0,84 specif. Gewicht. Aus dem über 209° siedenden Oele wird durch Abkühlen auf — 20° Naphtalin krystallisirt erhalten.

Nach Schorlemmer enthält das flüchtige Oel zwei Reihen isomerer Oele von der Zusammensetzung C_nH_{n+2}, deren Siedepunkt um etwa 7° differirt; er fand einen Heptylwasserstoff $C_{14}H_{16}$ von 0,715 specif. Gewicht, mit dem Siedepunkt 91°.

Das rohe Erdöl ist bald mehr bald weniger braun und dünnflüssig, sein specif. Gewicht ist 0,85 oder höher; beim Stehen an der Luft entwickeln sich bei gewöhnlicher Temperatur Dämpfe der flüchtigsten Kohlenwasserstoffe; durch fractionirte Destillation trennt man die flüchtigsten Antheile von den weniger und den nicht flüchtigen. Die flüchtigeren Oele kommen als Petroleumäther und verschiedenen anderen Namen, die weniger flüchtigen als das gewöhnliche zur Beleuchtung dienende Erdöl oder Steinöl in den Handel; aus dem nicht flüchtigen Rückstand wird hauptsächlich Paraffin oder Leuchtgas dargestellt.

Der Petroleumäther, auch wohl als Canadol bezeichnet, ist farblos von etwa 0,72 specif. Gewicht, er verdampft in reichlicher Menge schon bei gewöhnlicher Temperatur und der Dampf lässt sich leicht entzünden; mit Luft gemengt giebt der Dampf ein leicht entzündliches und heftig explodirendes Knallgas. Der Petroleumäther dient zum Auflösen von Fetten, Harzen, Kautschuk u. dergl., auch wohl als Leuchtmaterial in besonderen Lampen (Ligroinlampen).

Das gereinigte Erdöl ist farblos oder gelblich, zuweilen schwach fluorescirend von 0,82 specif. Gewicht, es verdampft nicht merkbar bei gewöhnlicher Temperatur; erst nach dem Erhitzen auf 40° bis 45° bilden sich entzündliche Dämpfe. Dieses Erdöl dient in den Laboratorien zum Aufbewahren von Kalium und Natrium; es wird jetzt allgemein in grosser

---

Amerikanisches Oel: Pelouze und Cahours, Annal. de chim. et de phys. [4] Bd. 1, S. 1. — Schorlemmer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 127, S. 311; Bd. 136. S. 268. — Warren, Chem. Centralbl. 1865, S. 1118. — Ronald's Journ. f. prakt. Chem. Bd. 94, S. 420. — Lefebvre: Compt. rend. Bd. 67, S. 1352.

Oele von verschiedenen Orten: Kobell, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 8, S. 305. — Pelletier und Walter, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 36, S. 335. — Bussenius und Eisenstuck, Ebendas. Bd. 113, S. 151. — Uelsmann, Ebendas. Bd. 114, S. 279. — Freund und Pebal, Ebendas. Bd. 115, S. 19. — Tuttschew, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 93, S. 394.

Digitized by Google

Menge als Leuchtmaterial verwendet. Die Versuche, das rohe Oel als Heizmaterial zu verwenden, haben noch nicht zu bestimmten Resultaten geführt.

Anthracen.

Paranaphtalin[1]). Ein dem Naphtalin sich anreihender fester Kohlenwasserstoff. Formel: $C_{28}H_{10}$. Anthracen findet sich in dem schwerer flüchtigen Theil des Steinkohlentheers; es bildet sich neben anderen Kohlenwasserstoffen vielfach bei Zersetzung organischer Körper bei hoher Temperatur. Nach Limpricht[2]) wird dieser Körper auch aus Chlorbenzyl, $C_{14}H_7Cl$, erhalten, wenn dasselbe mit Wasser auf 180° erhitzt wird; es bilden sich hier Salzsäure, Anthracen und ein bei 260° bis 270° siedendes Oel. Berthelot[3]) erhielt Anthracen durch Synthese, indem er Benzol mit Aethylen ($2C_{12}H_6 + C_4H_4 = C_{28}H_{10} + 6H$); oder Styrol mit Benzol erhitzte ($C_{16}H_8 + C_{12}H_6 = C_{28}H_{10} + 4H$); sowie beim Glühen von Aethylen mit Chrysen. Endlich bildet sich Anthracen auch durch Reduction von Alizarin ($C_{28}H_8O_8$), von Purpurin ($C_{28}H_8O_{10}$) und von Chrysophansäure ($C_{28}H_8O_8$) mit Zinkstaub[4]). Fritzsche bezweifelt, ob alle diese isomeren und ähnlichen Kohlenwasserstoffe auch wirklich identisch sind[5]).

Anthracen krystallisirt in grossen durchsichtigen, farblosen Blättchen, welche im reflectirten Licht violettblaue Fluorescenz zeigen, im reinen Zustande geruchlos und geschmacklos sind, sich nicht in Wasser, aber leicht in kochendem Alkohol, sowie reichlich in Aether, Benzol, Terpentinöl und anderen flüchtigen Oelen lösen. Anthracen schmilzt bei etwa 210° (nach Anderson bei 213°, nach Dumas und Laurent bei 180°); es destillirt bei nahe 350°, sublimirt aber langsam schon selbst bei 100°, leichter bei etwas höherer Temperatur.

Zur Gewinnung von Anthracen aus Steinkohlentheer wird der weniger flüchtige Theil des Theers destillirt, wobei das zwischen 340° und 360° übergehende Destillat für sich aufgefangen wird; durch nochmalige Destillation werden die unter 350° flüchtigen Producte getrennt, und der Rückstand durch wiederholte Krystallisation aus Benzol, zuletzt aus

---

[1]) Dumas und Laurent, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 50, S. 187; Bd. 60, S. 220; Bd. 72, S. 418. — Fritzsche, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 73, S. 286; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 109, S. 249; Chem. Centralbl. 1867, S. 469; 1868, S. 60. — Anderson, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 122, S. 294; Chem. Centralbl. 1862, S. 747.

[2]) Limpricht, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 139, S. 309. — [3]) Berthelot, Ebendas. Bd. 142, S. 254; Suppltbd. 5, S. 375; Compt. rend. Bd. 63, S. 788; Chem. Centralbl. 1867, S. 817 und 823; 1028, 1030. [4]) Graebe und Liebermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1868; S. 49, S. 104, S. 186. — [5]) Nach der neuesten Mittheilung hält Fritzsche das Anthracen von Limpricht und von Graebe für ein Gemenge von zwei Kohlenwasserstoffen, Photen, bei 210° schmelzend, und Phosen, bei 193° schmelzend, deren Lösungen durch Einwirkung von Licht Molecularumsetzungen erleiden (Compt. rend. de l'ac. Bd. 67, S. 1105).

Digitized by Google

Alkohol gereinigt; die Krystalle werden abgepresst und nach dem Trocknen bei niedriger Temperatur sublimirt.

Das unreine Anthracen kann durch Auflösen in Benzol unter Zusatz von Pikrinsäure gereinigt werden; die sich abscheidenden rothen Krystalle werden durch wässeriges Ammoniak zersetzt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Das pikrinsaure Anthracen, $C_{28}H_{10} + 2\,C_{12}H_3(NO_4)_3O_2$, in der angegebenen Weise dargestellt, oder durch Auflösen des Kohlenwasserstoffs in einer bei 30⁰ bis 40⁰ gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Alkohol krystallisirt erhalten, bildet schöne rubinrothe Krystalle, die schon durch Wasser oder Alkohol, leichter durch wässerige Alkalien zersetzt werden.

Durch Einwirkung von Chlor geht das Anthracen zuerst in Anthracendichlorid, $C_{28}H_{10}Cl_2$, über, welches aus Aether in gelblichen schmelzbaren und flüchtigen Nadeln krystallisirt, die durch Behandeln mit weingeistigem Kali in das Chloranthracen, $C_{28}H_9Cl$, übergehen.

Bei Einwirkung von Brom auf in Aether gelöstes Anthracen entsteht eine gelbe Bromverbindung. Bei Einwirkung von 1 oder 2 At. Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Anthracen entsteht Dibromanthracen, $C_{28}H_8Br_2$, ein in gelben Nadeln krystallisirbarer Körper, der sich schwierig in Alkohol und Aether, leichter in Benzol löst und bei 221⁰ schmilzt. Lässt man Bromgas längere Zeit auf Anthracen einwirken, so wird durch Umkrystallisiren des braunen Products aus Benzol Hexabromanthracen $C_{28}H_4B_6$ in farblosen Krystallen erhalten; dieses Bromid ist wenig in Alkohol löslich, es schmilzt bei 182⁰, bräunt sich dabei durch Abscheidung von Brom. Beim Erhitzen des Bromürs mit alkoholischer Kalilösung entsteht ein Bromid $C_{28}H_8Br_4$, welches in gelben Nadeln krystallisirt, die in Alkohol und selbst in heissem Benzol wenig löslich sind, und bei 238⁰ unter Zersetzung schmelzen.

Beim Kochen mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht wird Anthracen zu Oxanthracen oder Anthrachinon $C_{28}H_8O_4$ oxydirt; dieser Körper krystallisirt aus Alkohol in neutralen röthlichgelben Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol oder Benzol schwerlöslich sind; sie schmelzen bei 275⁰ und verflüchtigen sich beim Erhitzen unzersetzt; die meisten Säuren, sowie Kalilauge wirken nicht verändernd darauf ein; selbst beim Erhitzen mit trocknem Kalk sublimirt es ohne Zersetzung. Beim längeren Kochen mit starker Salpetersäure wird das Oxanthracen nitrirt; beim Umkrystallisiren des Products aus Alkohol oder Aether wird hauptsächlich Dinitroxanthracen $C_{28}H_6(NO_4)_2O_4$ erhalten; zugleich entstehen höhere Nitroverbindungen. Neben diesen Körpern bildet sich, reichlicher bei länger fortgesetztem Kochen, ein gelbes in Wasser lösliches saures Product, die Anthracensäure. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure bildet sich Anthracensulfosäure, deren Bleisalz $PbO \cdot C_{28}H_9S_2O_5$ in gelblich weissen Säulen krystallisirt.

Mit Jodwasserstoff im zugeschmolzenen Glasrohr auf 150⁰ bis 160⁰

erhitzt geht das Anthracen zuerst in Anthracendihydrür $C_{28}H_{12}$ über; bei längerer Einwirkung bildet sich das Tetrahydrür $C_{28}H_{14}$.

Das Anthracendihydrür $C_{28}H_{12}$ ist isomer mit dem Stilben von Laurent; es löst sich in Alkohol und krystallisirt daraus in schönen Nadeln; es schmilzt bei 106°, und siedet bei 302°, verflüchtigt sich aber schon beim Kochen mit Wasser. Bis zum Rothglühen erhitzt zerfällt es in Anthracen und Wasserstoff; mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhitzt giebt es Oxanthracen.

Chrysen.

Triphenylen[1]). Ein Kohlenwasserstoff, $C_{36}H_{12}$ oder $(C_{12}H_4)_3$, der sich im Steinkohlentheer findet, der sich aber auch bei der trocknen Destillation von Fett und von Bernstein bildet; nach Berthelot entsteht er auch, wenn man die Dämpfe von Benzol durch eine glühende Porzellanröhre hindurchleitet.

Chrysen bildet gelbe geruchlose Krystallblättchen, die in Wasser und Alkohol unlöslich, selbst in Aether wenig löslich sind, leichter in siedendem Terpentinöl oder Benzol. Es schmilzt bei 240° und destillirt über 360° unzersetzt.

Das Chrysen ist in dem weniger flüchtigen Theil von Steinkohlentheer enthalten, und findet sich besonders im Retortenhals als Sublimat, wenn der Theer bis zur Verkohlung destillirt ward; durch Auswaschen mit kaltem Aether und Umkrystallisiren aus Benzol wird es gereinigt.

Chrysen bildet mit Pikrinsäure in Alkohol gelöst eine in gelben oder röthlichbraunen Krystallnadeln sich abscheidende Verbindung $C_{36}H_{12} . C_{12}H_3(NO_4)_3O_2$, welche durch Ammoniak leicht zerlegt wird.

Chrysen wird durch Brom in Bromchrysen verwandelt; es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe; mit concentrirter Salpetersäure erhitzt bildet sich Trinitrochrysen $C_{36}H_9(N\Theta_4)_3$, ein gelber Körper, der in Wasser unlöslich ist und auch in Alkohol und Aether sich wenig löst.

Mit Wasserstoffgas durch eine lebhaft glühende Röhre geleitet, wird Chrysen zerlegt unter Bildung von Benzol und Diphenyl; mit Aethylengas geglüht soll sich Anthracen und Benzol bilden.

Pyren

nennt Laurent[2]) einen Kohlenwasserstoff, der neben Chrysen bei der trocknen Destillation von Theer bei höherer Temperatur erhalten wird, und nach ihm die Zusammensetzung: $C_{30}H_{12}$ hat; er bildet farblose Kry-

[1]) Laurent, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 66, S. 136. — Pelletier und Walter, Journ. für prakt. Chem. Bd. 31, S. 114. Williams, Ebendas. Bd. 67, S. 248. — Berthelot, Bullet. de la soc. chim. [2] Bd. 7, S. 231. —

[2]) Laurent, Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 66, S. 146.

Digitized by Google

stallblättchen, ist leichter löslich in Aether als Chrysen, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol, leichtlöslich in heissem Terpentinöl; er schmilzt bei 170⁰ bis 180⁰, destillirt bei höherer Temperatur ohne Zersetzung. Beim Erhitzen mit Salpetersäure bildet sich ein sprödes gelblichrothes Harz, das Binitropyren $C_{30}H_{10}(NO_4)_2$, welches in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether schwerlöslich ist.

Benzerythren ist nach Berthelot ein im letzten Destillate von rohem Anthracen und im Retortenrückstand enthaltener Kohlenwasserstoff, der mit Pikrinsäure eine Verbindung bildet, die sich in braunen Körnchen abscheidet.

Chrysogen nennt Fritzsche[1]) einen im Steinkohlentheer enthaltenen gelbrothen Farbstoff, der oft farblosen Kohlenwasserstoffen hartnäckig anhängend sie gelb färbt. Er löst sich schwer in Alkohol und Aether, und selbst bei Siedhitze erst in 500 Thln. Benzol.

Idryl[2]) ein Kohlenwasserstoff ($C_{42}H_{14}$?), aus dem Strupp, einer mit Quecksilbererz vermischten schwarzen Masse, welche bei der Destillation von Idrialinerz erhalten wird. Das Idryl ist eine farblose krystallinische, bei 86⁰ schmelzende Masse, die sich in siedendem Aether, Weingeist oder Terpentinöl reichlich löst.

Reten.

Ein im Theer von harzreichem Fichtenholz enthaltener Kohlenwasserstoff[3]), welcher sich aus dem schweren Theeröl beim Stehen abscheidet. Formel: $C_{36}H_{18}$ ($C_{30}H_{16}$ nach Fehling und Knauss). Es scheint identisch zu sein mit einem Kohlenwasserstoff, der sich im Fichtelit und im Scheererit findet, sowie mit dem Phylloretin, einem Bestandtheil des Xyloretins, dem Harz eines auf dem Torfmoor in Dänemark sich findenden fossilen Fichtenholzes.

Das Reten bildet glänzende, der Borsäure ähnliche Blättchen, die sich wenig in kaltem, leicht in heissem Weingeist oder Aether, in flüchtigen oder fetten Oelen lösen. Das Reten schmilzt bei nahe 100⁰, es ist nach dem Erkalten krystallinisch, siedet über 360⁰ und destillirt zum Theil unverändert über, der Rückstand verkohlt; es sublimirt schon etwas über 100⁰ in lockeren weissen glänzenden Blättchen. — Das Reten bildet mit Pikrinsäure eine Verbindung $C_{36}H_{18}.C_{12}H_3(NO_4)_3O_2$, welche in gelben Nadeln krystallisirt. Aus der Lösung von Reten und Pikrinsäure in Benzol scheiden sich Krystalle ab, welche ausser Reten und Pikrinsäure noch 1 At. Benzol enthalten, das sie an der Luft vollständig verlieren.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 97, S. 29. — [2]) Boedecker, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 52, S. 100. — [3]) Knauss, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 106, S. 391. — Fehling, Ebendas. S. 388. — Fritzsche, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 75, S. 281; Bd. 82, S. 321.

Digitized by Google

Chlor zersetzt das Reten beim Erwärmen, es bildet sich ein amorphes, leicht schmelzbares Substitutionsproduct. Salpetersäure bildet hauptsächlich harzartige Substanzen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen; es bildet sich durch Ammoniak fällbares Sulforeten und mehrere Sulfosäuren. Das Sulforeten $C_{36}H_{20}S_2O_8$ löst sich leicht in kochendem Wasser oder Weingeist, es scheidet sich aus ersterer Lösung in Blättchen, aus letzterer pulverförmig ab; es zersetzt sich schon beim Schmelzen. Die Lösung des Retens in Schwefelsäure enthält ausserdem hauptsächlich Retendisulfosäure, deren Bleisalz, $2PbO.C_{36}H_{16}.S_4O_{10}$, nur in kochendem Wasser löslich ist und sich beim Erkalten in weissen Flocken abscheidet; das in Nadeln krystallisirende Barytsalz, $2BaO.C_{36}H_{16}S_4O_{10} + 10HO$, verliert das Krystallwasser erst bei 175° vollständig, und nimmt es dann an feuchter Luft wieder auf.

Neben der Disulfosäure entsteht gleichzeitig eine Trisulfosäure, deren Bleisalz, $3PbO.C_{36}H_{15}.S_6O_{15}$, sehr leicht in kaltem wie in heissem Wasser löslich ist.

Beim Erhitzen von 1 Reten mit 2 Thln. Kalibichromat, 8 Thln. englischer Schwefelsäure und 2½ Vol. Wasser [1]) bildet sich neben Essigsäure und etwas Phtalsäure Dioxyretisten $C_{32}H_{14}O_2$, ein ziegelrothes Pulver, das sich in Alkohol, leichter in Aether oder Benzol löst, bei 195° schmilzt, und wenig sublimirbar ist. Mit Brom erhitzt bildet es Bromdioxyretisten $C_{32}H_{13}BrO_2$, welches bei 212° schmilzt. Beim Erhitzen mit Zinkstaub giebt Dioxyretisten den in glänzenden Blättchen krystallisirenden Kohlenwasserstoff: Retisten $C_{32}H_{14}$, welcher mit Pikrinsäure eine in gelbrothen Nadeln krystallisirende Verbindung giebt.

Paraffin.

Mit diesem Namen [2]) werden verschiedene feste Kohlenwasserstoffe bezeichnet, die noch nicht genauer untersucht und unterschieden sind. Die Zusammensetzung des Paraffins ist C_nH_n, vielleicht $C_{40}H_{42}$, oder überhaupt C_nH_{n+2}; es ist meistens wohl ein Gemenge von verschiedenen vielleicht homologen Kohlenwasserstoffen, wahrscheinlich aus der Reihe des Sumpfgases. Das Paraffin ward von Reichenbach (1830) als Bestandtheil des Holztheeres entdeckt, später fand man es im Theer von Torf, von Braun- und Steinkohlen und von bituminösem Schiefer, wie in manchen Erdharzen (Ozokerit von Galizien, im Neftdagil von Tscheligen Inseln im caspischen Meer; in dem Erdöl von Amerika, von Sehnde und von Rangoon u. m. a.

Die verschiedenen als Paraffin bezeichneten Substanzen sind sich sehr ähnlich, aber doch nicht alle identisch, es sind zum Theil auch Gemenge

[1]) Wahlfors: Zeitschrift f. Chem. 1869. S. 73. — [2]) Laurent, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 16, S. 273. — Lewy, Ebend. Bd. 44, S. 308. — Hofstädter, Ebend. Bd. 91, S. 326. — Gill u. Meusel, Journ. of Chem. Soc. (2) Bd. 6, S. 466.

Digitized by Google

mehrerer theilweise isomerer Kohlenwasserstoffe; durch Destillation in einem Kohlensäurestrom lassen sich aus Paraffin verschiedene flüchtige Substanzen darstellen, deren Schmelzpunkt um so höher ist, je höher der Siedepunkt.

Das Paraffin ist weiss, es krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, es hat ein specif. Gewicht von etwa 0,87, schmilzt bei 47° bis 65°, beim Erstarren bildet es eine blätterig krystallinische, etwas durchscheinende Masse; es ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, sowie in Aether und flüchtigen Oelen. Es siedet bei etwa 370° unter theilweiser Zersetzung; es verdampft an der Luft erhitzt bei schon über 120°, während zu gleicher Zeit Sauerstoff aufgenommen wird; beim Auskochen dieser Masse mit Alkohol löst sich das unveränderte Paraffin, und es bleibt eine dunkelbraune weiche elastische Substanz zurück (70,0 Kohlenstoff, 10,2 Wasserstoff und 19,8 Sauerstoff enthaltend), die bei 100° gelatinös wird, aber nicht eigentlich schmilzt, die sich weder in Alkohol noch in Aether, nur wenig in Benzol oder alkalischen Laugen löst [1]). Verdünnte Säuren und Alkalien wirken nicht oder wenig verändernd auf Paraffin ein (daher sein Name *parum affinis*, wenig verwandt). Concentrirte Schwefelsäure schwärzt das Paraffin wohl beim Erhitzen, Nordhäuser Schwefelsäure selbst schon in der Kälte; es wird hierbei nur sehr langsam zersetzt, bildet dabei aber keine gepaarte Schwefelsäure; Chlor und Brom zersetzen es langsam beim Erhitzen oder im Sonnenlicht; es bilden sich Chlor- oder Bromwasserstoff, aber keine Substitutionsproducte. Unterchlorige Säure, Salzsäure oder Bromwasserstoff wirken auch beim Erhitzen nicht zersetzend ein. Bei fortgesetztem Kochen mit starker Salpetersäure wird Paraffin zu Bernsteinsäure oxydirt; bei Anwendung verdünnterer Säure bildet sich neben Bernsteinsäure noch Auchoinsäure oder Lepargylsäure ($C_{18}H_{16}O_8$). Beim Kochen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure giebt Paraffin Cerotinsäure $C_{54}H_{54}O_4$ (Gill und Meusel).

Paraffin wird im Grossen besonders aus Braunkohlen, verschiedenen Arten Theer, manchen Erdharzen, Ozokerit u. a., und aus dem Destillationsrückstand des Petroleums gewonnen; es dient zur Darstellung von Kerzen, die mit schön weisser Flamme brennen, aber die unangenehme Eigenschaft haben, in der Wärme sich zu biegen. In den Laboratorien wird es zu Paraffinbädern benutzt; in offenen Gefässen geschmolzen entwickeln sich hierbei reichlich Dämpfe.

Eupion.

Ein flüssiger Kohlenwasserstoff, der durch trockne Destillation von Holz, fetten Oelen, Harzen, Kautschuck, Knochen u. s. w. erhalten wird [2]).

---

[1]) Bolley, Schweiz. polyt. Zeitschr. Bd. 13, S. 65. — [2]) Reichenbach, Annal. d. Pharm. Bd. 13, S. 217. — Hess, Ebend. Bd. 23, S. 247.

Digitized by Google

Er besteht hauptsächlich aus $C_{10}H_{12}$, ist also mit Amylwasserstoff entweder isomer oder wahrscheinlich damit identisch [1]).

Eupion ist ein farbloses dünnflüssiges Oel, es hat einen angenehmen Blumengeruch, ist geschmacklos, aber bringt auf der Zunge das Gefühl von Kälte hervor; sein specifisches Gewicht = 0,65 bei 20^0; von 20^0 auf 47^0 erwärmt dehnt es sich von 100 auf 104,5 Vol. aus; es siedet bei 47^0 und destillirt unverändert; auf Papier macht es einen verschwindenden Oelfleck; es ist unlöslich in Wasser, lässt sich aber mit absolutem Alkohol, mit Aether und ätherischen Oelen in jedem Verhältniss mischen.

Das Eupion wird aus dem flüchtigeren Theil des Thieröls, oder des Theeres von Hanf- oder Rüböl dargestellt, indem man dieses mit etwa $^1/_4$ Thl. Schwefelsäure schüttelt, das leichter obenaufschwimmende Oel abnimmt und mit dem gleichen Gewicht Schwefelsäure und ein wenig Salpeter versetzt destillirt; das Destillat wird mit Kalilauge gewaschen, unter der Luftpumpe getrocknet und mit Kalium behandelt, so lange dieses sich noch verändert.

Das Eupion wird durch Kalium und Natrium, durch Alkalien und Säuren nicht verändert, selbst übermangansaures Kali wirkt nicht darauf ein, Chlor, Brom und Jod verbinden sich direct damit.

Das Eupion ist ein wesentlicher Bestandtheil des mit Schwefelsäure gereinigten Thieröls (*Oleum animale Dippelii*).

---

[1]) Frankland, Vergl. Bd. I, S. 326.

Digitized by Google

Harze und Balsame.

Die Harze *Resinae* finden sich sehr allgemein in den Pflanzen verbreitet; einige Pflanzenfamilien sind besonders reich an harzigen Bestandtheilen, welche sich oft in bestimmten Theilen der Pflanzen in grösserer Menge abgesondert finden, so dass hier besondere Zellen und Drüsen mit Harz erfüllt sind. Im Thierkörper finden sich nur wenige den Harzen ähnliche Producte, so im Biebergeil und im Moschus. Im Mineralreich finden sich eine Reihe von Harzen, fossile Harze, welche ihrem Verhalten und wesentlichen Eigenschaften nach sich den Harzen der Jetztwelt anreihen, und unzweifelhaft auch vegetabilischen Ursprungs sind; ihrem Vorkommen nach aber als Mineralien bezeichnet werden.

Bei verschiedenen chemischen Processen z. B. bei Oxydationen bei der Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure [1]) oder Jod, bei Zersetzungen verschiedener Art, besonders bei der trockenen Destillation bilden sich zuweilen harzartige Körper, so aus Oelen und Fetten und anderen Körpern; hierher gehören Aldehydharze und ähnliche Producte, Brandharze, welche sich im Theer finden u. a. m.

Die natürlichen Pflanzenharze kommen meistens mit mehr oder weniger ätherischem Oel gemengt vor; sie sind sauerstoffhaltend und stehen ihrer Zusammensetzung nach zu dem ätherischen Oel, besonders zu den Camphenen $C_{20}H_{16}$ oft in einfacher Beziehung, so dass man sie der Zusammensetzung nach betrachten kann als entstanden aus den ätherischen Oelen, zuweilen nur durch Aufnahme der Elemente des Wassers, meistens durch Oxydation, zuweilen unter Abtrennung von Wasserstoff, oder unter gleichzeitiger Aufnahme der Elemente von Wasser. So sind die Harze des Terpentins, des Mastix, Sandarak, Copaivaharz u. a. $C_{40}H_{30}O_4$ d. i. $C_{40}H_{32} + 6\,O - 2\,HO$; andere Harze (Euphorbium, Olibanum, Oxycopaivasäure u. a.) sind $C_{40}H_{30}O_6$ d. i. $C_{40}H_{32} + 8\,O - 2\,HO$. Diese aus der Zusammensetzung der Harze und der ätherischen Oele abgeleitete Annahme über Bildungsweise der ersteren konnte um so wahrscheinlicher und berechtigter erscheinen, da, wie früher angegeben, die ätherischen Oele sehr leicht oxydirbar sind, und schon an der Luft leicht Sauerstoff aufnehmen, wobei sie sich dunkler färben, dickflüssig werden und beim Verdampfen dann einen harzartigen Rückstand geben, sie „verharzen“.

---

[1]) Hlasiwetz u. Barth, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 139, S. 83; Bd. 143, S. 312.

Digitized by Google

Ebenso können durch Einwirkung anderer Körper, z. B. von wasserfreier Phosphorsäure auf ätherische Oele, harzartige Producte entstehen. Es ist aber in keiner Weise bisher gelungen, eines der natürlichen Pflanzenharze aus dem betreffenden Oel künstlich darzustellen, oder durch Reduction des Harzes das ätherische Oel wieder zu gewinnen. Doch bilden sich durch Erhitzen von Camphen mit alkoholischer Kalilösung in zugeschmolzener Glasröhre Producte, welche den gewöhnlichen Harzen ähnlich sind. Nach den pflanzenphysiologischen Untersuchungen haben wir eher anzunehmen, dass die Harze in den Pflanzen aus Stärkmehl oder aus Zellensubstanz oder aus Gerbstoff entstehen [1]). Die Elementarbestandtheile der Harze sind: Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und zwar gehören die Harze zu den sauerstoffarmen und kohlenstoffreichen Substanzen. Einige Harze enthalten Kohlenwasserstoffe von verschiedener Zusammensetzung für sich oder gemengt mit sauerstoffhaltenden Körpern. Die natürlichen Harze sind fast immer Gemenge verschiedener harzartiger Körper, sie enthalten meistens aber noch ätherisches Oel, Gummi, Pflanzenschleim und ähnliche Substanzen, sowie Aschenbestandtheile u. s. w.; das ätherische Oel lässt sich durch Erhitzen mit Wasser entfernen, Gummi und Pflanzenschleim können durch Wasser aufgelöst werden; die verschiedenen Harze lassen sich von einander meistens durch ihr verschiedenartiges Verhalten gegen die einzelnen Lösungsmittel Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff u. s. w. trennen. Um die einzelnen harzigen Bestandtheile nicht mit verschiedenen besonderen und neuen Namen bezeichnen zu müssen, und um durch den Namen zugleich das ursprüngliche rohe Harz anzugeben, hat man nach Unverdorben und Berzelius den Gebrauch eingeführt, die Namen der verschiedenartigen harzigen Bestandtheile eines gemengten Harzes mit Hülfe der griechischen Buchstaben zu bilden, und die einzelnen Harze als Alphaharz, Betaharz, Gammaharz u. s. w. zu unterscheiden.

Die verschiedenen Gemengtheile der Harze haben zum Theil wesentlichen Einfluss auf allgemeine Eigenschaften, nach welchen man die Harze in verschiedene Gruppen abtheilt; so sind manche Harze in Folge eines grösseren Gehalts an ätherischem Oel halbflüssig oder weich; es sind die Balsame. Einige Harze sind starr, aber bei gewöhnlicher Temperatur nicht spröde, zwischen den Fingern lassen sie sich kneten; man nennt sie wohl Weichharze; andere Harze sind dagegen bei gewöhnlicher Temperatur hart und spröde, es sind Hartharze. Einige Harze sind elastisch, die Federharze; manche Harze enthalten reichlich Gummi oder Pflanzenschleim beigemengt; es sind die Gummiharze oder Schleimharze.

Die natürlichen Harze sind amorph, im reinen Zustande können einige Harze krystallisirt erhalten werden; die Hartharze sind spröde und zerreiblich und zeigen muschligen Bruch, in dünnen Splitten oft durch-

[1]) Wiesner, Chem. Centralblatt 1865. S. 756.

Digitized by Google

scheinend oder durchsichtig; sie werden beim Reiben meistens im hohen Grade negativ elektrisch, und haben ein specif. Gewicht von etwa 0,9 bis 1,2; sie werden meistens unter 100° weich und schmelzen über 100°; sie sind nicht unzersetzt flüchtig, bei der trocknen Destillation bilden sich als Zersetzungsproducte dünnflüssige und dickflüssige Oele und Theer, neben gasförmigen Producten, worunter namentlich schwere mit leuchtender Flamme brennende Kohlenwasserstoffe. An der Luft verbrennen die Harze mit leuchtender und russender Flamme. Die reinen Harze sind unlöslich in Wasser, welches ihnen aber Gummi und ähnliche Beimengungen entzieht; viele lösen sich in Alkohol, einige schon in der Kälte, andere erst beim Sieden, manche sind aber selbst bei Siedhitze darin unlöslich; die in kaltem Alkohol nicht löslichen Harze sind als Halbharze oder Unterharze bezeichnet; viele Harze sind nur in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Benzol, in Terpentinöl und anderen flüchtigen Oelen sowie in fetten Oelen löslich. Die in Alkohol gelösten Harze werden durch Wasser aus dieser Lösung abgeschieden, wobei dann die Flüssigkeit durch das fein vertheilte Harz milchig erscheint.

Einige Harze verhalten sich indifferent, verbinden sich nicht mit Basen und lösen sich nicht in kaustischem Alkali; andere verhalten sich aber entschieden wie Säuren, einige röthen in alkoholischer Lösung Lackmus, und lösen sich in wässerigen reinen und kohlensauren Alkalien, im letzteren Fall unter Abscheidung der Kohlensäure; diese Harzsäuren lösen sich auch in wässerigem Ammoniak, und die Lösung lässt sich unzersetzt verdampfen. Einige Harzsäuren reagiren nicht sauer, verbinden sich aber mit Basen, und lösen sich in wässerigem kaustischem Kali oder Natron, zersetzen aber nicht das kohlensaure Alkali; die Lösung solcher Harze in Ammoniak verliert beim Erhitzen alles Ammoniak und hinterlässt beim Abdampfen unverändertes Harz.

Von den harzsauren Salzen, Resinaten, sind die Verbindungen mit Alkalien, die Harzseifen, in Wasser und Weingeist löslich; die wässerige Lösung schäumt wie Seifenwasser; sie geben aber auch in ganz concentrirter Lösung keinen Seifenleim und werden aus ihren Lösungen durch Kochsalz nicht abgeschieden. Durch doppelte Zersetzung der alkalischen Harzseifen werden die übrigen Salze der Harzsäuren erhalten; sie sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber zum Theil in Alkohol, Aether, flüchtigen oder fetten Oelen. Durch Erhitzen der Harzseifen werden ähnliche Producte wie bei der trocknen Destillation der Harze selbst erhalten.

Die Harze werden in Lösung durch Chlor oder Brom zersetzt; die Zersetzungsproducte sind wenig untersucht. Bei Einwirkung von concentrirter Salpetersäure werden die Harze oxydirt, es bilden sich häufig zuerst harzartige gelbe Nitroverbindungen, bei fortgesetztem Kochen mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure, und hauptsächlich Trinitrophenylsäure.

Concentrirte Schwefelsäure löst viele Harze ohne Zersetzung, bei Zusatz von Wasser scheiden sie sich dann unverändert wieder ab; beim Kochen mit der Säure werden sie verkohlt. Beim Schmelzen mit Kali-

Digitized by Google

hydrat bilden einige Harze (Guajak, Drachenblut) hauptsächlich Phloroglucin, andere (Galbanum, Asa foetida) Resorcin, manche Harze (Guajak, Benzoe) geben Protocatechusäure, einige (Drachenblut, Benzoe, Aloe) Paraoxybenzoësäure.

Die Balsame und Harze werden zum Theil besonders zu gewissen Jahreszeiten durch Drüsen aus den Pflanzen ausgeschieden, theils fliessen sie nach gemachten Einschnitten aus; zuweilen wird das Ausfliessen durch Erhitzen erleichtert; einige Harze werden auch durch Auskochen der betreffenden Pflanzensubstanzen mit Wasser erhalten.

Von den Balsamen und Harzen finden einige hauptsächlich in der Medicin Anwendung; so die Gummiharze; viele werden in der Industrie in grosser Menge zu verschiedenen Zwecken benutzt, besonders zu den Harzfirnissen oder Harzlacken: das sind Lösungen der Harze in Weingeist (Weingeistfirniss), in Terpentinöl (Terpentinfirniss) oder in fetten Oelfirnissen (fette Lackfirnisse); ferner dienen die Harze zu Kitten verschiedener Art (Siegellack und ähnliche). Manche Harze werden auch zur Darstellung von Seifen verwendet; Harzseifen werden theils der gewöhnlichen Seife beigemengt, theils für sich verwendet beim Leimen von Papier, um Gewebe wasserdicht zu machen u. dgl.

Man theilt die Harze gewöhnlich in drei Hauptgruppen: 1) Balsame, das sind Harze, welche viel ätherisches Oel enthalten und daher noch dickflüssig oder zähflüssig sind; 2) eigentliche Harze, welche mehr oder weniger hart und spröde sind und 3) Gummiharze, das sind Gemenge von Harzen mit Gummi, Stärkmehl u. dgl., welche daher in Wasser zu einer emulsionsartigen Flüssigkeit sich vertheilen und in Alkohol unter Zurücklassung von Gummi sich lösen. — Den Harzen reihen sich endlich noch die als in mancher Hinsicht eigenthümlichen Producte Kautschuk und Guttapercha, zuweilen als Federharze bezeichnet, an, und zuletzt fossile Harze, welche wesentlich durch die Art des Vorkommens von den anderen Arten sich unterscheiden, sonst sich ihnen jedoch ähnlich verhalten. Eine strenge Grenze findet zwischen den einzelnen Gruppen nicht statt.

Terpentin.

Dicker Terpentin. Terpentinbalsam. So nennt man das dickflüssige Gemenge von Harz mit Terpentinöl, welches durch Einschnitte aus mehreren Coniferen, namentlich aus Pinus- und Abiesarten erhalten wird. Die Eigenschaften des Terpentins sind verschieden nach der Abstammung, dem Alter der Pflanzen und Art der Gewinnung; man unterscheidet daher verschiedene Arten Terpentin besonders nach der Abstammung:

Der deutsche Terpentin (von *Pinus sylvestris*) und der amerikanische Terpentin (von *Pinus australis*) sind zähe, gelbliche, körnige, trübe Massen von eigenthümlich aromatischem Geruch und bitterlich brennendem Geschmack.

Digitized by Google

Der französische Terpentin (von *Pinus maritima*) ist den vorigen ähnlich, enthält aber eine andere Harzsäure (s. S. 340) und erhärtet leicht bei Zusatz von gebrannter Magnesia.

Strassburger Terpentin (von *Abies pectinata* und *Ab. excelsa*) ist klar dünnflüssig und riecht angenehmer als deutscher Terpentin.

Venetianischer Terpentin (von *Larix europaea*) ist klar und dünnflüssig, meistens hellgelb, zuweilen bräunlich gefärbt.

Man unterscheidet nach der Herkunft weiter wohl noch ungarischen Terpentin (von *Pinus pumilio*); karpathischen Terpentin (von *P. cembra*) und cyprischen oder syrischen Terpentin (von *Pistacia terebinthus*), welcher letztere Balsam ursprünglich allein den Namen „Terpentin" hatte. Diese letzten drei Sorten Terpentin sind gewöhnlich klar, zum Theil wenig gefärbt.

Der Terpentin von *Abies balsamea* wird in Canada gewonnen und als Canadabalsam bezeichnet (s. S. 341).

Die verschiedenen Arten des Terpentins sind Gemenge von verschiedenen zum Theil sauren Harzen mit Terpentinöl; sie lösen sich meistens schwierig in Alkohol, leichter in Aether, in Benzol und ätherischen Oelen. Wird Terpentin mit Wasser destillirt, so geht der grösste Theil des Oels mit den Wasserdämpfen über (s. die Gewinnung des Terpentinöls S. 260), das zurückbleibende Harz innig gemengt mit etwas Oel und Wasser, heisst dann gekochter Terpentin, *Terebintina cocta*. Wird Terpentin ohne Wasserzusatz destillirt, und das unreine Harz bis zur vollständigen Verflüchtigung von Oel und Wasser geschmolzen, so bleibt gelbliches oder bräunliches durchsichtiges Harz zurück, das Colophonium oder Geigenharz.

Das Colophonium, aus Terpentin oder Fichtenharz dargestellt, ist leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Aether und flüchtigen Oelen, es wird bei 70° weich und schmilzt bei 135°; durch trockne Destillation wird es zersetzt.

Das Colophon enthält wesentlich zwei isomere Harzsäuren, die Pininsäure und die Sylvinsäure, deren Formel: $C_{40}H_{30}O_4$ ist.

Die Pininsäure löst sich leicht schon in kaltem Alkohol und bleibt beim Abdampfen als amorphes sprödes Harz zurück; sie löst sich auch leicht in Aether und flüchtigen Oelen. Die pininsauren Salze haben die gleiche Zusammensetzung, $MO . C_{40}H_{29}O_3$, wie die sylvinsauren Salze und sind ihnen auch sonst ähnlich; das Magnesiasalz ist jedoch unlöslich in Alkohol.

Kochender Alkohol löst Sylvinsäure auf, welche beim Erkalten aus der Lösung in farblosen Blättchen krystallisirt; sie schmilzt bei 129° und erstarrt zu einer amorphen Masse, die nach dem Erkalten schon bei 100° schmilzt, sich nun auch leichter in Alkohol löst, aus welcher Lösung dann wieder die ursprüngliche Säure krystallisirt. In alkoholischer Lösung absorbirt die Sylvinsäure rasch Sauerstoff und bildet dann die amorphe leicht schmelzbare Oxysilvinsäure, $C_{40}H_{30}O_8$. Die sylvin-

Digitized by Google

sauren Salze haben die Zusammensetzung: $MO . C_{40}H_{29}O_3$, die Alkalisalze sind in Wasser löslich; die übrigen Salze sind in Wasser unlöslich, zum Theil aber löslich in Alkohol und krystallisirbar.

Nach neueren Untersuchungen von Maly [1]) besteht das Colophon wesentlich nur aus dem Anhydrid der Abietinsäure, $C_{88}H_{62}O_8$, welches amorph ist, bei etwa 90° weich und bei 100° dickflüssig wird, und aus wässerigem Alkohol Wasser aufnimmt und dadurch in krystallinisches erst bei 165° schmelzendes Abietinsäurehydrat, $C_{88}H_{64}O_{10}$, übergeht; nach ihm ist der als Pininsäure bezeichnete Körper das Anhydrid, Sylvinsäure das Hydrat der Abietinsäure, welches sich aus dem Anhydrid leicht bei Gegenwart von Feuchtigkeit durch Aufnahme von Wasser bildet. Die Abietinsäure wäre eine zweibasische Säure, ihre Salze, $2 MO . C_{88}H_{62}O_8$. Diese Angaben widersprechen in auffallender Weise den früheren Untersuchungen.

Im französischen Terpentin (aus *Pinus maritima*) und in dem daraus erhaltenen Harz, welches als gelbliches weisses Harz unter dem Namen Gallipot in den Handel kommt, ist eine eigenthümliche Harzsäure enthalten, die Pimarsäure, $C_{40}H_{30}O_4$, also auch isomer mit der Sylvinsäure; sie wird durch Auswaschen des Harzes mit kaltem Alkohol und Umkrystallisiren des Rückstandes aus kochendem Alkohol erhalten; sie ist krystallisirbar und zeigt grosse Aehnlichkeit mit Sylvinsäure, ist vielleicht auch mit derselben identisch; sie schmilzt aber erst bei 149°, bleibt dann noch bei 90° weich, und wird erst bei 68° hart.

Die Pimarsäure destillirt über 300°; das Product ist ein krystallisirbares Harz von der gleichen Zusammensetzung wie Pimarsäure, es schmilzt aber schon bei 129°, und zeigt ein anderes Verhalten als die nicht destillirte Säure; vielleicht ist dieses Product identisch mit Sylvinsäure.

Die pimarsauren Salze sind $MO . C_{40}H_{29}O_3$. Auch die pimarsauren Alkalien sind in Wasser schwer, in Alkohol oder Aether leichter löslich. Aus einer wässerigen Lösung von Natronhydrat scheidet sich auf Zusatz von Pimarsäure ein krystallinisches Salz $NaO . C_{40}H_{29}O_3 + 8 HO$ ab. Beim Versetzen von wässerigem Ammoniak oder alkoholischer Kalilösung mit Pimarsäure scheiden sich saure Salze krystallinisch ab.

Das in Folge von Einschnitten aus verschiedenen Arten von *Pinus* und *Abies* ausfliessende Harz, das Fichtenharz, *Resina pini*, enthält die Bestandtheile des Terpentins, nur sind hier die Harzsäuren mit weniger Terpentinöl gemengt, daher die Masse hart und zum Theil spröde. Durch Umschmelzen und Abseihen werden die eingemengten Pflanzentheile entfernt, und man erhält das weisse Harz, *Resina alba*. Wird das Fichtenharz mit Wasser gekocht, so verdampft mit dem Wasser das Terpentinöl, und es bleibt dann das Burgunder Pech oder Schusterpech, *Pix burgundica*, zurück.

Der durch Schwelen von harzreichen Pflanzentheilen erhaltene Theer ist je nach der Temperatur, bei welcher er erhalten wird, heller oder

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 132, S. 249.

Digitized by Google

dunkler gefärbt. Durch Destillation des Theeres wird ein dem Terpentinöl ähnliches aber unangenehmer riechendes Oel erhalten, das Kienöl, oder Pechöl; der nicht flüchtige Rückstand des Theeres ist gelbes oder schwarzes Pech (Schiffspech).

Canadabalsam.

Von der in Canada, Virginien und Carolina einheimischen *Abies balsamea* stammend [1]). Der Balsam sammelt sich unter der Rinde der Bäume und wird durch Einschnitte gewonnen. Er ist farblos oder schwach gelblich, ziemlich flüssig, frisch trübe, nach dem Stehen vollkommen klar und riecht aromatisch. Der Canadabalsam polarisirt rechts und der Lichtbrechungscoefficient = 1,532. Er löst sich nicht vollständig in Alkohol; er trocknet an der Luft zu einem klaren harten Firniss und erhärtet auf Zusatz von gebrannter Magnesia. Mit Wasser destillirt giebt er ein Camphen von balsamischem Geruch; das zurückbleibende Harz ist ein Gemenge von einem in Alkohol löslichen, einem zweiten in Aether löslichen und einem dritten in beiden unlöslichen Harz; der Balsam enthält etwa 17 ätherisches Oel, 30 bis 40 Thle. in Alkohol und 30 bis 33 Thle. in Aether lösliches Harz.

Der Canadabalsam wird zuweilen als Arzneimittel gebraucht, der Harn soll dadurch einen Muskatgeruch annehmen; hauptsächlich wird der Balsam benutzt, um die Linsen der Mikroskope aufeinander zu kitten.

Copaivabalsam.

Balsamum copaivae. Er stammt von verschiedenen in Peru, Brasilien, Mexico und auf den Antillen einheimischen Copaiferaarten ab, und wird durch Einschnitte oder aus Bohrlöchern gewonnen.

Die Copaivasorten des Handels zeigen abweichende Eigenschaften. Der Balsam ist meistens hellgelb, dünnflüssig bis syrupsdick, meistens klar, von 0,92 bis 0,98 specif. Gew.; er riecht eigenthümlich aromatisch und schmeckt anhaltend bitter und brennend; an der Luft wird er dunkler und dickflüssiger und trocknet zuletzt ein. Er polarisirt meistens links, aber verschieden stark, je nach der Sorte; einzelne Sorten drehen den Lichtstrahl rechts.

Der Copaivabalsam ist ein Gemenge von ätherischem Oel, dem Copaivaöl, welches durch Destillation mit Wasser gewonnen wird (s. S. 279) und verschiedenen Harzen, die theils sauer, theils indifferent sind. Nach den Eigenschaften der Harze in Balsam kann man zwei Varietäten desselben unterscheiden.

---

[1]) Bonastre, Journ. de Pharm. Bd. 8, S. 574 (1822). Wirzen, Dissertatio de abalsamis et praesertim de balsamo canadense. Helsinforsiae 1849; Wiggers' Jahresber. d. Pharm. 9. Jahrg., S. 38.

Digitized by Google

1. Copaivabalsam mit vorwaltend saurem Harz[1]), kam früher fast ausschliesslich im Handel; er löst sich in absolutem Alkohol, in Aether, flüchtigen und fetten Oelen in jedem Verhältniss, in wässerigem Alkohol schwieriger. Nach dem Abdestilliren des Oels bleibt eine brüchige Harzmasse zurück, aus welcher kaltes Petroleum ein krystallisirbares Harz löst, während ein schmieriges in Alkohol und Aether lösliches Harz zurückbleibt.

Das krystallisirbare Harz, die Copaivasäure[2]) $C_{40}H_{30}O_4$, bildet rhombische Krystalle, ist in Alkohol, in Aether, in flüchtigen und fetten Oelen löslich; seine alkoholische Lösung röthet Lackmus; es verbindet sich mit Basen zu Salzen; es löst sich in wässerigen Alkalien, mit den übrigen Basen bildet es in Wasser unlösliche Salze.

Das in Petroleum unlösliche Harz ist in Alkohol und Aether löslich, es löst sich in Kalilauge oder wässerigem Ammoniak nur schwierig zu einer trüben Flüssigkeit.

Aus einem Para-Copaivabalsam hatte sich noch ein anderes Harz, die Oxycopaivasäure[3]) $C_{40}H_{28}O_6$ krystallisirt abgeschieden; dieses Harz löst sich leichter in Aether als in Alkohol; es schmilzt bei 129°; seine alkoholische Lösung reagirt sauer; es löst sich in wässerigem Kali und Ammoniak.

Aus Maracaibo-Copaivabalsam wird ein krystallisirbares Harz Metacopaivasäure[4]) $C_{44}H_{34}O_8$ abgeschieden, wenn die alkalische Lösung des Harzgemenges mit Salmiak gefällt und das Filtrat mit Salzsäure und Harzsäure zersetzt wird. Die krystallisirbare in Alkohol und Aether leicht lösliche Säure ist der Gurjunsäure (s. unten) durchaus ähnlich, und wohl damit identisch.

Das Vorwalten von sauren Harzen (50 bis 54 Proc. des Balsams) bedingt die Eigenschaften dieses Balsams; er giebt mit 3 Thln. Kalilauge (1 Kalihydrat in 7 Wasser) eine klare, mit Alkohol oder wenig Wasser mischbare Flüssigkeit, welche durch Zusatz von viel Wasser oder von überschüssiger Kalilauge getrübt wird. Wird der Balsam in Alkohol gelöst mit Kalilauge gemischt, so bildet sich eine obere Schicht von Oel und eine schwerere Lösung von Harz und Alkali in wässerigem Weingeist. Mit $^2/_5$ Ammoniakflüssigkeit von 0,921 specif. Gew. gemischt giebt dieser Balsam eine klare Flüssigkeit; bei Zusatz von mehr Ammoniak scheidet sich Ammoniakseife ab; bei Zusatz von hinreichend Balsam krystallisirt dagegen beim Stehen in der Kälte Copaivasäure aus der Lösung.

Der Balsam verdickt sich bei Zusatz von gebrannter Magnesia; bei Zusatz von $^1/_8$ Magnesia entsteht in wenigen Stunden ein consistenter Teig, daher ist der Balsam als *Baume solidifiable* bezeichnet; nach Roussin wird die Masse nur bei Gegenwart von etwas Wasser fest.

---

[1]) Löwe, Pharm. Centralbl. 1854, S. 653. Stoltze, Berl. Jahrb. f. Pharm. Bd. 27, S. 179. — [2]) Rose, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 13, S. 177; Bd. 40, S. 310. Hess, Bd. 29, S. 140. — [3]) Fehling, Ebendas. Bd. 40, S. 110. — [4]) Strauss, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 148, S. 153.

Digitized by Google

Copaivabalsam mit indifferentem Harz[1]), Paracopaivabalsam ist dünnflüssiger als gewöhnlicher Copaivabalsam, riecht und schmeckt diesem ähnlich, giebt mit Alkohol eine trübe Lösung, mit Kalilauge oder Ammoniak nur linimentartige Mischungen, und verdickt sich mit Magnesia nicht. Beim Destilliren mit Wasser wird Paracopaivaöl (s. S. 280) erhalten (bis zu 82 Proc.); das zurückbleibende spröde Harz löst sich nur zum Theil in kaltem Alkohol, der Rückstand nur in siedendem Weingeist; beide Lösungen sind weder sauer, noch gehen sie Verbindungen mit Basen ein; beim Verdunsten der alkoholischen Lösungen bleiben sie amorph zurück.

Der Copaivabalsam des Handels enthält zwischen 40 und 90 Proc. Oel[2]). Er dient als Arzneimittel bei Krankheiten der Harnröhre und ertheilt dem Harn einen Veilchengeruch; er dient ferner zur Darstellung von Firnissen und um Papier durchscheinend zu machen. Er wird zuweilen mit fetten Oelen verfälscht, was sich durch die schmierige Beschaffenheit des Rückstandes nach dem Verflüchtigen des ätherischen Oels durch Kochen mit Wasser erkennen lässt.

Dem Copaivabalsam ähnlich ist der aus Calcutta kommende und von Dipterocarpusarten stammende Capivibalsam, Gurjunbalsam oder Wood-oil[3]); er riecht und schmeckt dem Copaivabalsam ähnlich, ist dickflüssiger und von 0,96 specif. Gew., bei reflectirtem Licht erscheint er grünlich und undurchsichtig. Er löst sich in absolutem Alkohol, in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und ätherischen Oelen in jedem Verhältniss; in 75procentigem Alkohol löst er sich unvollständig; in wässeriger Kalilauge löst er sich nach längerem Kochen, mit $^2/_5$ Ammoniakflüssigkeit giebt er eine milchige Flüssigkeit; durch gebrannte Magnesia wird er nicht fest. Auf etwa 130° erhitzt trübt er sich und gelatinirt beim Erkalten, durch gelindes Erwärmen und Schütteln wird die Gallerte wieder flüssig.

Der Gurjunbalsam enthält ein dem Terpentinöl polymeres Oel $C_{40}H_{32}$; nach dem Abdestilliren desselben bleibt ein colophoniumartiges Harz, aus welchem durch Kalilauge eine Harzsäure die Gurjunsäure $C_{44}H_{34}O_8$ ausgezogen wird; sie schmilzt bei 220° (nach Strauss bei 206° etwa), ist in Alkohol und Aether löslich, die Lösung reagirt sauer; die Säure verbindet sich mit Basen, die Salze sind $2\,MO\,.\,C_{44}H_{32}O_6$, die Säure also zweibasisch. Das Natronsalz bildet hygroskopische Krystalle. Das Silbersalz ist lufttrocken $2\,AgO\,.\,C_{44}H_{32}O_6 + 2\,HO$. Das Kupfersalz ist $2\,CuO\,.\,C_{44}H_{32}O_6 + 2\,HO$. Bei 150° verlieren die Salze das Wasser.

---

[1]) Posselt, Ebendas. Bd. 59, S. 67. — [2]) Gerber, Geiger's Magaz. Bd. 30, S. 309. Oberdörffer, Pharm. Centralbl. 1846, S. 474. Ulex, Ebendas. 1853, S. 176. Procter, Ebendas. 1851, S. 590. — [3]) Hanbury, Buchn. N. Repert. Bd. 5, S. 97. Werner, Zeitschr. f. Chem. 1862, S. 588; Chem. Centralbl. 1863, S. 202.

Digitized by Google

Acajoubalsam.

Acajouharz. Ein dickflüssiges Harz, welches sich in den Früchten von *Anacardium occidentale*, den sogenannten westindischen Elephantenläusen findet; es ist dickflüssig rothbraun und geruchlos; es ist in Alkohol und Aether leicht löslich, röthet Lackmus, giebt beim Erhitzen mit Wasser kein ätherisches Oel. Beim langsamen Verdampfen der alkoholischen oder ätherischen Lösung krystallisirt Anacardsäure, während in der Mutterlauge Cardol bleibt.

Anacardsäure $C_{44}H_{32}O_7$ ist eine in Alkohol und Aether lösliche, bei 26° schmelzende Säure; sie giebt auf Papier Fettflecken und verflüchtigt sich über 200° unter Zersetzung.

Das in der Mutterlauge bleibende Cardol, durch Bleioxydhydrat von aller anhängenden Säure befreit, ist eine gelbliche ölige Flüssigkeit von 0,978 specif. Gewicht; sie löst sich in Weingeist und Aether, sowie in alkalischen Flüssigkeiten, letztere Lösung zersetzt sich an der Luft. Auch concentrirte wie wässerige Säuren zersetzen das Cardol. Es zeichnet sich dadurch aus, dass es auf die Haut gebracht blasenziehend wirkt wie Cantariden; es soll selbst nachhaltender wirken, und nicht so unangenehme Nachwirkungen haben wie dieses.

Perubalsam.

Balsamum peruvianum s. indicum. Dieser Balsam stammt von verschiedenen Arten Myroxylum, die an der Balsamküste bei San Sonate im Freistaat San Salvador vorkommen, aber nicht in Peru, wie man früher annahm. Man unterscheidet drei Arten von Perubalsam.

1. Weisser Perubalsam, wird durch Auspressen der Früchte erhalten; er ist blassgelb dicklich, trübe und körnig, und hat einen angenehmen Melilotgeruch. Er löst sich in Alkohol oder Aether in der Wärme ziemlich vollständig; beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich Myroxocarpin ab, eine krystallinische Substanz $C_{48}H_{36}O_6$, die bei 115° zu einer glasartigen Masse schmilzt.

2. Trockner Perubalsam. *Opobalsamum siccum.* Eine röthlichgelbe durchscheinende harte Masse von vanilleähnlichem Geruch und Geschmack; er schmilzt beim Erhitzen und enthält wenig ätherisches Oel, etwa $^1/_8$ Benzoësäure und Zimmtsäure, und $^7/_8$ Harz[2]).

3. Schwarzer Perubalsam. *Balsamum peruvianum s. indicum nigrum*[3]). Dieser schwarze Balsam ist der gewöhnlich im Handel vorkom-

[1]) Städeler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 63, S. 137. — [2]) Trommsdorff, Dessen neues Journ. Bd. II, S. 80. — [3]) Stoltze, Brandes' Archiv Bd. 8, S. 91. Richter, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 13, S. 167. Fremy, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 30, S. 324. Plantamour, Ebendas. Bd. 27, S. 329; Bd. 30, S. 341. E. Kopp, Ebendas. Bd. 76, S. 358. Scharling, Ebendas. Bd. 97, S. 168.

Digitized by Google

mende „Perubalsam“ und schon seit 1580 in Europa bekannt. Ob der Balsam aus Einschnitten freiwillig ausfliesst, ob er durch Erhitzen oder durch Auskochen erhalten wird, darüber sind die Ansichten getheilt.

Der Perubalsam ist dunkelbraun, syrupartig dickflüssig, in grösseren Massen undurchsichtig, in dünnen Schichten durchsichtig und klar, er riecht der Vanille ähnlich und schmeckt kratzend; er mischt sich mit absolutem Alkohol leicht. Die Lösung ist nicht vollkommen klar; auch in Aether und flüchtigen Oelen löst er sich nicht vollständig; mit $^1/_8$ Gewichtstheil fettem Oel oder $^1/_4$ Copaivabalsam mischt er sich ohne Trübung; bei einem grösseren Zusatze bilden sich zwei Schichten.

Beim Destilliren mit Wasser giebt Perubalsam kein ätherisches Oel, wird der Balsam mit dem dreifachen Volum Kalilauge von 1,3 specif. Gewicht verseift, oder mit alkoholischer Kalilauge gelöst und dann Wasser zugesetzt, so scheidet sich eine leichtere ölige Schicht auf einer braunen wässerigen Schicht ab; die ölige Schicht, als Perubalsamöl bezeichnet, enthält Cinnameïn, welches später als Zimmtsäure-Benzyläther erkannt ward und das krystallisirbare Metacinnameïn, welches identisch ist mit Styracin (s. Bd. II, S. 107). Daneben entsteht Peruvin, identisch mit Styron oder Cinnamylalkohol (s. Bd. I, S. 512). Die alkalische Lösung des Perubalsams enthält hauptsächlich Zimmtsäure und Harze, welche letztere wenig bekannt sind.

Nur der schwarze Perubalsam ist die gewöhnliche Handelswaare; er wird äusserlich als Wundmittel angewendet, zuweilen auch innerlich benutzt. Er dient hauptsächlich in der Parfümerie, aber auch als Surrogat für Vanille z. B. bei geringen Chocoladen.

Meccabalsam.

Balsamum de Mecca, Opobalsamum verum s. gileadense [1]). Dieser Balsam stammt von *Balsamodendron gileadense*, einem Strauch des glücklichen Arabiens. Die feinste Sorte des Balsams soll aus den Blüthen in klaren farblosen Tropfen ausschwitzen; sie riecht angenehm. Eine geringere Sorte fliesst aus Einschnitten der Aeste der jungen Pflanzen aus, sie ist dünnflüssig, blassgelb, trübe und riecht angenehm gewürzhaft; an der Luft trocknet dieser Balsam zu einem harten durchsichtigen Firniss ein.

Der ordinäre Meccabalsam wird durch Auskochen der Zweige und des Holzes mit Wasser erhalten. Dieser Balsam ist etwas dickflüssig, wird in der Hand gerieben seifenartig weiss, und bildet auf Wasser getropft eine Haut, welche sich abnehmen lässt.

Durch Destillation mit Wasser giebt Meccabalsam ein farbloses, angenehm riechendes Oel, welches in Alkohol, Aether und Benzol löslich ist; das weiche klebrige Harz ist nur zum Theil in Alkohol löslich; ein Theil

---

[1]) Trommsdorff, Neues Journ. Bd. 16, S. 62. Bonastre, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 3, S. 147.

Digitized by Google

löst sich in Terpentinöl, aber weder in Alkohol noch in Aether. Auf Zusatz von gebrannter Magnesia erhärtet Meccabalsam nicht.

Der Meccabalsam ist bei uns als Arzneimittel obsolet und kommt auch selten im Handel vor; im Orient soll er als Tonicum geschätzt sein.

Tolubalsam.

Balsamum toluense [1]). Wird durch Einschnitte aus dem Stamm von *Myrospermum toluiferum* in den Gebirgen von Turbaco und Tolu und am Magdalenenstrom erhalten. Der frische Balsam ist gelblich durchsichtig und dickflüssig (weisser Tolubalsam); mit der Zeit wird er röthlichbraun und zähe (schwarzer Tolubalsam); und zuletzt körnig krystallinisch und zerreiblich (trockner Balsam).

Der Tolubalsam hat einen aromatischen, an Citronen und Jasmin erinnernden Geruch und schmeckt süsslich gewürzhaft, zugleich kratzend. Er löst sich vollständig in Alkohol, schwieriger in Aether und flüchtigen Oelen, unvollständig in fetten Oelen. Tolubalsam löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, mit Kalilauge von 1,17 specif. Gew. giebt er eine klare Lösung unter Abscheidung von einigen Oeltröpfchen.

Der Tolubalsam giebt beim Destilliren mit Wasser je nach dem Alter 0,2 bis 1,2 Proc. flüchtiges Oel und einen harzigen Rückstand. Das Oel enthält hauptsächlich Tolen $C_{24}H_{18}$, Toluol ($C_{14}H_8$) und Cinnameïn $C_{32}H_{14}O_4$ (Zimmtsäure-Benzyläther), oder etwas Benzoësäure und Zimmtsäure. Der harzige Rückstand des Tolubalsams ist ein Gemenge von einem in Alkohol leicht löslichen und einem darin schwer löslichen Harz; bei der trockenen Destillation der Harze bildet sich neben Gasen ein flüssiges, in der Vorlage krystallisirendes Destillat, welches aus Benzoësäure und Zimmtsäure besteht, gemengt mit Toluol und Benzoësäure-Aethyläther.

Der Tolubalsam zeigt daher grosse Aehnlichkeit mit dem Perubalsam, er dient als Arzneimittel und für Parfümerien. Er wird häufig verfälscht; die physikalischen Eigenschaften, sowie die Löslichkeit in Alkohol, in Kalilauge und in Schwefelsäure, lassen die Echtheit des Balsams erkennen.

Storax.

Styrax. *Balsamum styracis* [2]). Unter diesem Namen kommen verschiedene Producte im Handel vor, die grösstentheils von *Styrax officinalis* stammen, einem Strauch, der in den Mittelmeerländern, besonders im Orient einheimisch ist. Man unterscheidet flüssigen Storax und festen Storax.

---

[1]) Fremy, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 30, S. 338. Deville, Ebendas. Bd. 44, S. 304. Kopp, Ebendas. Bd. 64, S. 372. Scharling, Ebendas. Bd. 97, S. 68. — [2]) Wiggers' Pharmacognosie, S. 185. Bonastre: Journ. de pharm. [2] Bd. 13, S. 149. Hofmann und Blyth, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 53, S. 289.

Digitized by Google

Der flüssige Storax, *Styrax liquidus* ist die gewöhnliche Handelswaare; sie soll durch Schwelen des Holzes erhalten sein; sie ist meistens eine graue, undurchsichtige, zähe und schwerfliessende klebende Masse, von starkem eigenthümlichem Geruch und aromatischem Geschmack; der Balsam löst sich bis auf beigemengte Unreinigkeiten, Sand u. dergl. in Alkohol; der Storax enthält Zimmtsäure, Styracin (Zimmtsäure-Zimmtäthyl) (s. Bd. II, S. 107) und den Kohlenwasserstoff Styrol, $C_{16}H_8$ (s. Bd. I, S. 506).

Eine andere Sorte flüssiger Storax, welche durchsichtig und von bräunlicher Farbe ist, kommt selten im Handel vor; sie zeigt sich im Allgemeinen dem gewöhnlichen *Styrax liquidus* ähnlich.

2. Fester Storax, *Styrax calamita*; eine durch Einschnitte gewonnene und an der Luft erhärtete Masse, die in erbsengrossen Körnern oder in derben bräunlichen Massen in Schilf oder Palmblättern gewickelt in den Handel kommt (daher *Styrax calamites*); er riecht angenehm vanilleartig, schmilzt in der Hitze und löst sich fast vollständig in Alkohol.

Der *Styrax calamites* des Handels ist häufig ein pulveriges Gemenge aus Sägespähnen mit etwas flüssigem Storax u. dergl. gemengt.

Der Storax wurde früher als Heilmittel bei Brustleiden geschätzt, jetzt dient er wohl nur noch zu Parfümerien.

Benzoëharz.

Benzoë. Benzoëgummi [1]). Ein Harz, welches auf Java, Sumatra, Borneo und in Siam durch Einschnitte in die Rinde von *Styrax Benzoin* erhalten wird, oder freiwillig ausfliesst. Er kommt theils in Thränen, d. i. in kleinen rundlichen, aussen röthlichgelben, innen milchweissen Stückchen in den Handel, theils in zusammengebackenen grösseren braunen oder grauröthlichen zerbrechlichen Massen, welche weissliche Harztheile neben Holz- und Rindenstückchen enthalten.

Das Benzoëharz riecht besonders beim Erwärmen angenehm, es löst sich in kochendem Alkohol vollständig mit Zurücklassung von Unreinigkeiten, weniger vollständig in Aether und ätherischen Oelen. Die Benzoë ist ein Gemenge verschiedener Harze, von denen man vier unterschieden hat; sie enthält daneben aromatische Säuren, hauptsächlich Benzoësäure, zuweilen auch Zimmtsäure in einer losen Verbindung mit Benzoësäure (Kolbe); in einer Sumatrabenzoë war sogar nur Zimmtsäure, keine Benzoësäure gefunden (Aschoff).

Wird Benzoëharz mit Wasser ausgekocht, so löst sich hauptsächlich Benzoësäure; beim Auskochen mit kohlensaurem Kali löst sich diese vollständiger, zugleich aber Gammaharz, welches durch Salzsäure aus dieser

---

[1]) Unverdorben, Poggend. Annal. Bd. 8, S. 397. Van der Vliet, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 18, S. 411. E. Kopp, Compt. rend. Bd. 19, S. 1269. Kolbe u. Lautemann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 119, S. 136. Aschoff, Chem. Centralbl. 1861, S. 650. Ludwig, Archiv d. Pharm. [2] Bd. 123, S. 21.

Digitized by Google

Lösung zugleich mit der Benzoësäure gefällt wird und beim Auskochen des Niederschlages mit Wasser als dunkelbraunes Harz zurückbleibt. Aus dem in kohlensaurem Alkali unlöslichen Theil des Harzes löst Aether Alphaharz und Deltaharz, das letztere setzt sich beim längeren Stehen ab; es ist in Aether, in Alkohol und in Kalilauge löslich, in Steinöl unlöslich. Die in kohlensaurem Alkali und in Aether unlösliche Masse enthält hauptsächlich Betaharz, welches durch Lösen in kochendem Alkohol gereinigt wird; es löst sich in wenig Kalilauge, wird durch einen Ueberschuss desselben aber wieder gefällt.

Das Benzoëharz wird zur Darstellung der Benzoësäure und der Benzoëtinctur verwendet, sowie zu Parfümerien.

Die von der Benzoësäure befreiten Harze werden durch trockne Destillation zersetzt, es bildet sich ölbildendes Gas, eine feste Substanz, etwas Benzoësäure und eine wie Phenylalkohol sich verhaltende Flüssigkeit. Schwefelsäure löst die Benzoëharze mit rother Farbe; Salpetersäure giebt bei längerem Kochen damit Benzoëresinsäure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich Benzoësäure, Paraoxybenzoësäure, eine Verbindung der letzteren mit Protocatechusäure und eine aus Alkohol krystallisirbare Substanz [1]).

Drachenblut.

Resina Sanguis Draconis [2]). Ein dunkelrothbraunes Harz, von dem man im Handel drei Sorten unterscheidet. 1. Ostindisches Drachenblut, welches auf den Früchten und zwischen den Deckblättern verschiedener Arten *Calamus* (C. Rotang; C. Drav) sich findet. 2. Amerikanisches Drachenblut, durch Einschnitte in den Stamm von *Pteracarpus Draco* (aus Westindien); und 3. Canarisches Drachenblut in gleicher Weise von *Dracaena Draco* erhalten.

Das rothbraune undurchsichtige Harz löst sich leicht mit rother Farbe in Alkohol, in Aether, in ätherischen und fetten Oelen; in Alkalien löst es sich meistens nicht vollständig. Der in Alkohol und Aether lösliche Theil des Harzes entspricht der Formel: $C_{40}H_{20}O_8$. Die alkoholische Lösung des Harzes giebt mit Schwefelsäure oder Salzsäure und Wasser versetzt einen röthlichgelben Niederschlag von Draconin; mit Salpetersäure versetzt bildet sich Nitrobenzoësäure neben einer nicht flüchtigen Säure.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird Benzoësäure, Protocatechusäure, Paraoxybenzoësäure und Phloroglucin erhalten. Bei der trocknen Destillation bildet sich ein sauerstoffhaltendes farbloses, bei 200° siedendes Oel neben Toluol (Dracyl) und Metastyrol (Draconyl).

---

[1]) Hlasiwetz und Barth, Chem. Centralbl. 1865, S. 581. — [2]) Johnston, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 26, S. 145. Herberger, Buchn. Repert. Bd. 37, S. 17; Bd. 40, S. 138. Glénard und Boudault, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 31, S. 111; Bd. 33, S. 459. Hlasiwetz und Barth, Chem. Centralbl. 1865, S. 584.

Digitized by Google

Das Drachenblut kommt gewöhnlich in mit Schilf umwickelten Stangen oder in rosenkranzförmig aufgereihten Körnern im Handel, zuweilen in Kuchen; es dient zum Färben von Harzfirnissen.

Gummilack.

Gummi laccae. Indem das Weibchen der Lackschildlaus (von *Coccus lacca*) ihre Eier auf verschiedene in Ostindien und den nahen Inseln einheimische Bäume und Sträucher legt (besonders *Ficus indica* und *F. religiosa*, *Croton laccifera* u. a. m.), verursacht der Stich des Thieres in die Rinde das Ausfliessen eines harzigen Saftes, der das Insekt und die Eier einschliesst. Nach dem Erhärten des Saftes, zum Theil nach dem Ausschlüpfen der neuen Insekten, werden die mit dem Harz bedeckten Zweige abgebrochen und bilden dann den Stangenlack oder Stocklack (*Lacca in baculis*). In dem harten, dunkelrothen, durchscheinenden Harz erkennt man die Zellen der Insekten. Das von den Zweigen durch Stossen und Klopfen getrennte Harz bildet kleine, unregelmässige, eckige Stücke und kommt meistens, nachdem zuerst ein Theil des Farbstoffs, der Lack-Dye (s. unten), ausgezogen ist, als Körnerlack (*Lacca in granis*) in den Handel. Dem Körnerlack wird der Farbstoff weiter durch Auskochen mit sehr verdünnter Lösung von kohlensaurem Natron entzogen, worauf das rückständige Harz in einem schlauchartigen Sack über freiem Feuer geschmolzen und in dünne Blätter ausgegossen wird, welche dünne Scheiben als Schellack, *Lacca in tabulis* (s. unten), in den Handel kommen. Stocklack, Körnerlack und Schellack enthalten also wesentlich dieselben Bestandtheile:

	Stocklack	Körnerlack	Schellack
Harz	68,0	88,5	90,5
Wachs	6,0	4,5	4,0
Farbstoff . . .	10,0	2,5	0,5
Pflanzenleim . .	5,5	2,0	2,8
Holz u. dergl. .	6,5	—	—

Büchner [1]) fand zwischen den erdigen Theilen des Körnerlacks und auch noch im Schellack Spuren Schwefelarsen. Der Farbstoff des Gummilacks wird in Indien unter dem Namen Lack-Dye dargestellt.

Lack-Dye. Der aus dem Gummilack dargestellte Farbstoff. Gewöhnlich wird dieser Farbstoff aus dem zerstossenen Stocklack durch Ausziehen mit warmem Wasser, zuweilen unter Zusatz von etwas Soda, und Verdampfen der Flüssigkeit dargestellt; die so erhaltene Farbe wird in quadratische Kuchen geformt als Lack-Dye in den Handel gebracht. Der Lack-Dye ist ein Gemenge von Farbstoff (etwa 50 Thle.), mit Harz und erdigen Bestandtheilen (50 Thle.). Der rothe Farbstoff, welcher sich

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 59, S. 96.

Digitized by Google

durch Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure oder Salzsäure ausziehen lässt, ist noch nicht rein dargestellt; er zeigt in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit Carminsäure.

Lack-Dye wird in Persien und der Türkei seit längerer Zeit zum Scharlach- und Carmoisinrothfärben von Baumwolle und Seide verwendet; erst seit Ende des vorigen Jahrhunderts kommt er auch in Europa zur Anwendung, besonders zum Färben von Wolle. Man wendet zum Färben Lösungen des Farbstoffs in kaltem mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuertem Wasser an, und setzt wohl noch Zinnchlorür hinzu. Die zu färbenden Zeuge werden mit Zinnsalz oder Weinstein angebeizt.

Lack-Lack wird aus Stocklack durch Auskochen mit kohlensaurem Natron und Fällen der Lösung mittelst Alaun erhalten; der Farblack enthält etwa $^5/_6$ Thonerde und Harz, und $^1/_6$ Farbstoff, derselbe, welcher im Lack-Dye enthalten ist. Der Lack-Lack kommt auch fertig aus Indien.

Schellack *Lacca in tabulis.* Wird durch Ausschmelzen des Körnerlacks, nachdem der Farbstoff daraus abgeschieden ist, und Ausgiessen in dünnen Tafeln erhalten. Je nachdem er mehr oder weniger rein ist, zeigt er sich mehr oder weniger durchscheinend und röthlichgelb oder braun, wonach man im Handel verschiedene Sorten unterscheidet, blonder Schellack, brauner Schellack u. s. w.

Er ist glänzend, spröde, etwas durchscheinend bis undurchsichtig, er erweicht in der Hitze unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs und lässt sich dann leicht (wie Siegellack zeigt) in Fäden ziehen.

Schellack löst sich in kaltem Alkohol unter Zurücklassung von etwas Wachs, in siedendem Alkohol quillt er mehr auf und bildet eine trübe Flüssigkeit; ähnlich verhält er sich gegen Holzgeist; auch in Aether, in flüchtigen Oelen und Benzol löst er sich nicht vollständig; mit $1^1/_2$ Thln. Aceton giebt er einen dickflüssigen Firniss; er löst sich in wässerigen reinen und kohlensauren Alkalien, sowie in Boraxlösung; in Ammoniak quillt er auf und löst sich dann in Wasser.

Schellack ist ein Gemenge von verschiedenen Harzen mit anderen Substanzen: Wachs, Farbstoff u. s. w., die alle noch nicht näher untersucht sind; nach Unverdorben enthält Schellack fünf Harze, die sich durch ihr Verhalten gegen Lösungsmittel unterscheiden. Der Hauptbestandtheil ist das Alphaharz, es ist in Alkohol, in Aether und in Kalilauge löslich; Betaharz wird aus der Lösung des Schellacks in absolutem Alkohol durch Zusatz von Wasser gallertartig gefällt; es löst sich auch in Kalilauge, durch Aether wird es klebrig. Gammaharz ist leicht schmelzbar und wird durch Schmelzen wie durch Verdunsten der Lösung krystallisirt erhalten; es löst sich in Alkohol, in Aether, Terpentinöl und Kalilauge. Deltaharz ist weich, in Aether oder Alkohol, sowie in Kali oder Ammoniak leicht löslich. Epsilonharz ist hart, wird aber schon in kochendem Wasser weich und knetbar; in Alkohol, in Aether und in Oelen ist es in der Kälte unlöslich, in Kali löst es sich.

Digitized by Google

Der beim Behandeln von Schellack mit Wasser und siedendem Alkohol bleibende Rückstand, der sich auch in Aether und flüchtigen Oelen nicht löst, aber in Essigsäure für sich oder mit Alkohol gemischt löslich ist, ist jedenfalls ein Gemenge; wird der Rückstand mit Benzol behandelt und das Unlösliche mit wässerigem Weingeist (von 67 Proc.) und etwas Salzsäure digerirt, so fällt Wasser aus der Lösung ein bräunliches Harz, welches als Lackstoff bezeichnet ist.

Lacksäure nannte Pearson und John eine krystallisirbare Substanz, welche so dargestellt wird, dass die weingeistige Lösung, mit Wasser gefällt, das Filtrat eingedampft, der Rückstand mit Aether ausgezogen und diese Lösung dann verdunstet wird. Die Krystalle werden an der Luft feucht, schmecken sauer, verbinden sich mit Alkalien und mit Kalk zu zerfliesslichen, auch in Alkohol löslichen Salzen; die Salze der Alkalien fällen Eisenoxydul-, Blei- und Quecksilbersalze.

Schellack dient zu verschiedenen Firnissen; in starkem Alkohol gelöst giebt er die Politur der Tischler; in anderen Fällen wendet man eine Lösung in Borax oder kohlensaurem Natron an (zum Steifen der Hüte); durch Trocknen oder durch Hinzubringen von Essig wird der Schellack aus der alkalischen Lösung abgeschieden. Mit einer Lösung von Kautschuk in Steinkohlentheeröl giebt Schellack den Marineleim; die Lösung in Borax oder Alkali dient auch wohl zum Firnissen von Holz oder Papier, und mit Russ angerieben als unauslöschliche Dinte.

In grösster Menge dient Schellack zur Fabrikation von Siegellack; dieses ist ein Gemenge von Schellack mit Terpentin und Farbstoff (Zinnober, Kohle u. s. w.); feinerem Siegellack setzt man wohlriechende Substanzen hinzu: Benzoë, Storax, Tolubalsam, peruvianischen Balsam, auch wohl ätherische Oele und selbst Moschus. In geringeren Sorten ersetzt man Schellack theilweise oder ganz durch Colophonium.

In manchen Fällen ist der Farbstoff des Schellacks hinderlich; man stellt den gebleichten Schellack durch Entfernung oder durch Zerstörung des Farbstoffs dar. Um den Farbstoff abzuscheiden, behandelt man die alkoholische Lösung des gewöhnlichen Harzes mit gereinigter Knochenkohle bei gewöhnlicher Temperatur und filtrirt kalt, damit sich nicht Wachs löst [1]).

Zur Zerstörung des Farbstoffs wendet man Chlor [2]) an; man löst den Schellack in wässerigem, kohlensaurem Natron, versetzt diese Lösung mit unterchlorigsaurem Natron und mischt dann langsam Salzsäure hinzu zur Abscheidung des Harzes, welches danach zuerst mit kochendem, darauf mit kaltem Wasser gut ausgewaschen wird. Durch wiederholtes Ausziehen und Rollen der Masse erhält das Harz schönen seidenartigen Glanz. Es wird vielfach gefärbt.

---

1) Elsner, Dingler's polyt. Journ. Bd. 113, S. 445; Bd. 117, S. 440.
2) Ebendas. Bd. 143, S. 467.

Digitized by Google

Der gebleichte Schellack dient in Alkohol gelöst als farbloser Firniss zum Lackiren von weissem Holz u. dergl.

Schellack wird zuweilen mit Colophonium verfälscht, das lässt sich an der Löslichkeit in Aether erkennen; aus 100 Thln. reinem Schellack löst Aether etwa 5 Thle.; Colophonium wird vollständig gelöst. Der Schellack ist durch die Gegenwart des rothen Farbstoffs charakterisirt. Kocht man eine weingeistige Lösung von Schellack mit wässeriger Salzsäure, so ist die von dem Harz abfiltrirte Flüssigkeit durch den aufgenommenen Farbstoff röthlich und wird auf Zusatz von Ammoniak rothviolett.

Copal.

Copalgummi. *Resina Copal* [1]). Ueber die Abstammung dieses durch seine Anwendung in der Industrie so wichtigen Harzes liegen sehr abweichende Angaben vor. Man unterscheidet: 1) nordamerikanischen Copal, der von *Rhus copallina* stammen soll; 2) ostindischen Copal von *Elaeocarpus copaliferus*; 3) afrikanischen Copal von *Hymenaea verrucosa* von Madagaskar kommend. Man unterscheidet auch wohl harten und weichen Copal; zum harten Copal gehört besonders der Copal von der Ostküste Afrikas, von Angola u. a. O. Zum weichen Copal gehört der Kugelcopal von der Westküste Afrikas, von Brasilien und Westindien, und der Cowriecopal von Neuseeland, der in grossen bis zu 100 Pfd. schweren Massen vorkommt.

Copal ist ein gelbliches oder bräunlichgelbes Harz, welches in Stücken mit rauher trüber Oberfläche vorkommt, die im Innern aber meist klar und durchsichtig sind und zuweilen Holztheile und Insecten eingeschlossen halten. Das Harz ist hart, es hat einen muschligen Bruch und lässt sich leicht pulvern; sein specifisches Gewicht ist 1,05 bis 1,14; es wird bei 50⁰ weich, schmilzt bei 200⁰ bis 300⁰ unter theilweiser Zersetzung. Hierbei, wie im Verhalten gegen Lösungsmittel zeigen verschiedene Copalsorten bedeutende Verschiedenheiten je nach Abstammung aber unzweifelhaft auch nach Alter, Gewinnungsart und sonstigen Verhältnissen.

Copal löst sich auch in der Hitze wenig in absolutem Alkohol; in Aether quillt er auf und lässt sich dann mit heissem absolutem Alkohol mischen; beim Mischen mit kaltem Alkohol scheidet er sich jedoch aus der ätherischen Lösung sogleich ab und ist dann auch in heissem Alkohol nicht wieder löslich. Auch in Terpentinöl, Rosmarinöl und anderen flüchtigen Oelen ist er wenig löslich; durch Zusatz von Camphor soll er lös-

---

[1]) Gay-Lussac u. Thénard, Trommsdorff's Journ. Bd. 29, 2, S. 290. Schiebler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 113, S. 338. Filhol, Journ. f. prakt. Chemie Bd. 27, S. 252. Unverdorben, Schweigg. Journ. Bd. 29, S. 460. Violette, Chem. Centralbl. 1863, S. 639, 1867, S. 63; Journ. f. prakt. Chemie Bd. 99, S. 473.

Digitized by Google

licher werden. Am leichtesten löst er sich in Kautschuköl und dem empyreumatischen beim Schmelzen von Copal erhaltenen Copalöl. Wird Copal gepulvert der Luft ausgesetzt, am besten in gelinder Wärme, so absorbirt er Sauerstoff und ist danach leichter löslich geworden. Die verschiedenen Copale zeigen verschiedene Löslichkeit; der ostindische und afrikanische Copal lösen sich meistens leichter als amerikanischer.

In wässerigem Ammoniak quillt Copal zu einer gallertartigen Masse auf, die sich in Alkohol löst; diese Lösung hinterlässt beim Trocknen eine weisse undurchsichtige kreideähnliche Masse, welche durch Erhitzen durchsichtig wird. Kaustisches Kali löst Copal in der Wärme; die wenn heiss klare Lösung wird beim Erkalten gallertartig und trübe. In kohlensaurem Kali quillt er nur auf, ohne sich zu lösen. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen Copal unter Zersetzung.

Beim Erhitzen schmilzt das Harz unter anfangender Zersetzung, der Schmelzpunkt ist bei verschiedenen Sorten verschieden, manches schmilzt unter 200⁰, anderes erst über 300⁰. Beim stärkeren Schmelzen bräunt sich der Copal; die sich entwickelnden Dämpfe geben durch Verdichtung ein dickflüssiges Oel, durch dessen Rectification ein flüchtiges bei etwa 160⁰ siedendes Oel $C_{20}H_{16}$ erhalten wird. Der geschmolzene Copal (75 bis 80 Proc. des rohen Harzes) ist jetzt leichter löslich geworden (s. unten Copalfirniss).

Copal ist ein Gemenge verschiedener Harze; die vorliegenden Untersuchungen haben sehr abweichende Resultate gegeben. Man kann den Copal durch auf einander folgende Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln, durch schwachen und starken Alkohol, durch Aether und alkoholische Kalilösung in verschiedene Bestandtheile trennen; ein grosser Theil des Harzes bleibt jedoch auch nach Behandlung mit den verschiedenen Lösungsmitteln ungelöst zurück.

Der Copal wird zur Darstellung von Copallack oder Copalfirniss verwendet, welcher sehr ausgedehnte Anwendung findet (so zum Schutz und bei der Restauration von Gemälden, zum Lackiren von Holz, Metallen und Leder, besonders als Wagenlack), weil er nach dem Trocknen glänzend und hart und dann wenig veränderlich ist. Zu gewöhnlichem Copallack wird das Harz stark geschmolzen, dann mit heissem Leinölfirniss versetzt und mit Terpentinöl (1 Thl. des erstern auf etwa 2 Thle. des letztern) verdünnt. Da der Copal beim Schmelzen 20 bis 25 Procent verliert, so räth Violette, das Harz in verschlossenen Gefässen für sich oder gleich mit dem Lösungsmittel auf 300⁰ bis 400⁰ zu erhitzen. Der in verschlossenen Gefässen geschmolzene Copal löst sich leicht in Aether. Man erhält eine ätherische oder alkoholische Copallösung, wie oben angegeben, auch durch Mischen des in Aether aufgequollenen Harzes mit heissem Alkohol; oder durch Lösen von 1 Thl. gepulvertem und getrocknetem Copal in $\frac{1}{2}$ Thl. Rosmarinöl und nachherigem Zusetzen von 2 Thln. absolutem Alkohol. Solche ätherische oder weingeistige Copallacke trocknen natürlich sehr rasch an der Luft; sie dienen zum Lackiren von Holz und Papier

Digitized by Google

(Zeichnungen, Papieretiketten u. dgl.). Sehr reine Stücke von hartem Copal werden bisweilen wie Bernstein zu Schmuckgegenständen verarbeitet.

Ein in dem blauen Thon bei London gefundenes Harz, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{60}H_{48}O_2$ entspricht, ist als fossiler Copal oder Copalin bezeichnet, da es besonders in Bezug auf Löslichkeit und Schmelzbarkeit grosse Aehnlichkeit im Verhalten mit Copal zeigt; nach dem Fundort ist es auch Highgateharz genannt. Ein ganz ähnliches fossiles Harz wird auch aus Ostindien erhalten [1]).

Dammarharz.

Diesen Namen haben zwei verschiedene Harze, welche man nach ihrer Abstammung als australisches Dammarharz und als ostindisches Dammarharz unterscheidet; letzteres ist im Handel das gewöhnlichere.

Australisches oder neuseeländisches Dammarharz, *Cowdie-gum* oder *Cowdie-pine-resin* der Engländer, von *Dammara australis*, einer auf Neuseeland einheimischen Conifere. Ein gelbliches Harz mit glänzendem Bruch und einem Geruch nach Terpentinöl; es ist leicht schmelzbar und löst sich vollständig in absolutem Alkohol und in flüchtigen Oelen. Es ist ein Gemenge von einer Harzsäure und einem indifferenten Harz. Die Harzsäure Dammarsäure [2]), $C_{40}H_{30}O_7$ (?), löst sich beim Behandeln des Harzes mit wässerigem Weingeist und krystallisirt aus dieser Lösung beim längeren Stehen; sie löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, reagirt sauer und verbindet sich mit Basen.

Das indifferente Harz Dammaran, $C_{40}H_{30}O_6$, ist weiss, es löst sich nur in absolutem Alkohol und in Terpentinöl; es absorbirt an der Luft leicht Sauerstoff und verbindet sich nicht mit Basen.

Durch trockne Destillation des Dammarharzes wird ein gelbes flüchtiges Oel erhalten das Dammarol, $C_{40}H_{30}O_3$ (?); bei der trocknen Destillation des Harzes mit Kalk bildet sich Dammaron ein leichtes gelbes Oel $C_{76}H_{60}O_2$ (?).

Ostindisches Dammarharz, *Dammar-Puti* oder Katzenaugenharz wegen seines Glanzes genannt, stammt von *Pinus Dammara* und kommt besonders von Singapore. Es bildet farblose oder gelbliche Stücke von harzartigem Geruch, zeigt einen muschligen Bruch und hat ein specifisches Gewicht von 1,04 bis 1,09; es schmilzt über 100°, löst sich in absolutem Alkohol oder Aether unvollständig, vollständig in ätherischen und fetten Oelen; concentrirte Schwefelsäure löst das Harz in der Kälte ohne Zersetzung, auf Zusatz von Wasser scheidet es sich unverändert ab.

---

[1]) Johnston, Rammelsberg's Min. Handw. Bd. II. S. 96. — [2]) Thomson, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 47, S. 351.

Digitized by Google

Das Dammarharz ist ein Gemenge [1]); schwächerer Weingeist löst in der Kälte Dammarylsäurehydrat, aus dem Rückstand löst absoluter Alkohol wasserfreie Dammarylsäure; in dem in Alkohol unlöslichen Theil ist das in Aether lösliche Dammaryl, ungelöst bleibt dann noch ein Hydrat des Dammaryls.

Das in kaltem Alkohol lösliche Harz Dammarylsäurehydrat, $C_{80}H_{64}O_7$, giebt ein weisses Pulver, schmilzt bei 50°, reagirt sauer und verbindet sich mit Basen.

Das nur in starkem Alkohol lösliche Harz $C_{80}H_{64}O_6$ (von Dulk wasserfreie Dammarylsäure genannt) löst sich auch in Aether, in ätherischen und fetten Oelen, es schmilzt bei 60°, reagirt sauer und verbindet sich mit Basen.

Das in Alkohol unlösliche, in Aether lösliche Harz, Dammaryl von Dulk, ist ein Kohlenwasserstoff $C_{40}H_{32}$, polymer mit Terpentinöl, wird bei 145° weich und schmilzt bei 190°; an der Luft nimmt es schnell Sauerstoff auf.

Der in Alkohol und Aether unlösliche Theil des Dammarharzes bildet ein sprödes glänzendes Harz $C_{80}H_{64}O$, Dammarylhalbhydrat von Dulk; es ist in Terpentinöl und Schwefelsäurehydrat löslich, löst sich aber nicht in Alkalien.

Das Dammarharz wird hauptsächlich zur Firnissbereitung benutzt; der gewöhnliche Dammarlack wird durch Lösen von 1 Thl. trocknem Harz in 2 bis 3 Thln. Terpentinöl erhalten.

Elemiharz.

Gummi s. Resina Elemi. Das gewöhnliche Elemiharz soll von *Icica icicariba D. C.* stammen und kommt aus Westindien.

Das Elemiharz bildet eine fettglänzende, gelbliche, weiche Masse, welche an der Luft allmälig härter wird und bei höherer Temperatur schmilzt. Es enthält flüchtiges Oel (bis zu 13 Proc.), ein leicht lösliches amorphes Harz und ein krystallisirbares indifferentes Harz neben Unreinigkeiten.

Das durch Destillation mit Wasser erhaltene ätherische Elemiöl [2]) $C_{20}H_{16}$, ist farblos, vom Geruch des Elemi, hat ein specifisches Gewicht von 0,85; es löst sich leicht in Alkohol oder Aether, sein Polarisationsvermögen ist $= -90°$; es siedet bei 166°. Mit Chlorwasserstoffgas giebt es zwei isomere Verbindungen, $C_{20}H_{16} . 2HCl$, von denen die eine krystallisirbar, die andere flüssig ist. Gegen Salpetersäure oder Schwefelsäure verhält es sich ähnlich wie Terpentinöl.

---

[1]) Dulk, Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 45, S. 16. Dulk nimmt für die verschiedenen Gemengtheile des Harzes von $C_{45}H_{36}$ abgeleitete Formeln an; seine Analysen stimmen aber auch hinreichend mit den oben angegebenen einfacheren von $C_{40}H_{32}$ oder $C_{80}H_{64}$ abgeleiteten Formeln. — [2]) Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 35, S. 304. Deville, Ebendas. Bd. 71, S. 352.

Digitized by Google

Das in kaltem Alkohol lösliche amorphe Harz (etwa 0,6 des rohen Harzes) entspricht der Formel: $C_{40}H_{32}O_4$.

Der in kaltem Alkohol nicht lösliche Theil giebt beim Ausziehen mit kochendem Alkohol ein krystallisirbares Harz und ein amorphes glasartiges Harz; das krystallisirbare Harz ist nach den Analysen von Rose und Johnston $C_{80}H_{64}O_2$, nach Analysen von Hesse, $C_{80}H_{64}O_4$ [1]); es soll identisch sein mit Amyrin aus Arbol-α-Breaharz (s. unten).

Das Elemi wird fast ausschliesslich als Zusatz zu Alkohol- oder Terpentinölfirnissen verwendet, um das Rissigwerden derselben beim Trocknen zu verhindern.

Ein im Handel selten vorkommendes ostindisches Elemi soll von *Amyris ceylonica* stammen; ein ägyptisches oder afrikanisches Elemi soll vielleicht von *Elaeagnus hortensis* erhalten werden.

Arbol-a-Breaharz.

Ein von den Philippinen, wahrscheinlich von *Canarium album* stammendes Harz. Es ist gelblich oder grau, weich, klebend; der starke eigenthümliche Geruch erinnert an Fenchel und an Citronenöl, es schmilzt bei hoher Temperatur. Es enthält in 100 Thln. 61 in Alkohol leicht lösliches und 25 darin schwer lösliches Harz und 7 Thle. ätherisches Oel. Das letztere wird durch Destillation mit Wasser erhalten.

Der Rückstand enthält wenigstens vier verschiedene krystallisirbare Harze [2]). Beim Schütteln des gemengten Harzes mit kaltem 85procentigem Alkohol lösen sich Breïn, Bryoïdin und Breïdin, während Amyrin ungelöst zurückbleibt, welches letztere dann durch Lösen aus starkem siedenden Weingeist krystallisirt erhalten werden kann; dieser Körper hat gleiche Zusammensetzung und Eigenschaften wie das Harz des Elemi (s. oben).

Aus dem beim Verdampfen bleibenden Rückstand des kalt bereiteten alkoholischen Harzauszugs wird durch Ausziehen mit Wasser zuerst das weniger leicht lösliche Bryoidin, und aus der Mutterlauge davon das Breïdin erhalten. Durch Auflösen des in Wasser und Branntwein nicht löslichen Theils und Verdunsten wird Breïn erhalten.

Bryoïdin bildet weisse faserige Krystalle von bitterm Geschmack; es löst sich in 350 Thln. kaltem und in viel weniger heissem Wasser, es ist leicht in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen löslich; schmilzt bei 135° und sublimirt beim Erhitzen ohne Rückstand. Es löst sich in alkalischen Flüssigkeiten und wird auch in wässeriger Lösung durch Bleizucker gefällt.

[1]) Baup, Annal. d. Chem u. Pharm. Bd. 80, S. 315. Rose, Ebendas. Bd. 32, S. 97; Bd. 40, S. 307. Hesse, Ebendas. Bd. 29, S. 139. Johnston, Ebendas. Bd. 29, S. 137. — [2]) Bonastre: Journ. de pharm. Bd. 10, S. 199. Baup: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 80, S. 312.

Digitized by Google

Breïdin bildet rhombische Prismen, die sich in 260 Thln. kaltem, leichter in heissem Wasser und in Alkohol, weniger leicht in Aether lösen; sie schmelzen etwas über 100° und sublimiren ohne Rückstand.

Breïn bildet rhombische Prismen, ist unlöslich in Wasser, löst sich in 70 Thln. kaltem 85procentigen Alkohol; leichter in absolutem Alkohol oder Aether, bei 187° schmilzt es zu einer durchsichtigen harzartigen Masse.

Animeharz.

Westindisches Animeharz, Courbarilharz, stammt von *Hymenaea Courbaril* und wird durch Einschnitte aus dessen Stamm und Zweigen erhalten; es kommt aus Westindien und Südamerika; es bildet blassgelbe Stücke mit glasigem Bruch von 1,03 spesif. Gew.; es ist in der Kälte hart, erweicht schon in der Hand; beim Erwärmen riecht es angenehm aromatisch; es löst sich in kaltem Alkohol zum Theil, in siedendem Alkohol, in Terpentinöl und in fetten Oelen ist es vollkommen löslich. Der in kaltem Alkohol unlösliche, in siedendem Alkohol lösliche Theil des Animeharzes ist krystallinisch und entspricht der Formel [1] $C_{40}H_{32}O_2$.

Ausser westindischem Harz kommt zuweilen amerikanisches Animeharz, sehr selten orientalisches Animeharz im Handel vor, beide von unbekannter Abstammung, das erstere röthlichbraun, das andere röthlichgelb, beide schon in kaltem Alkohol löslich.

Das Animeharz dient zuweilen als Räuchermittel, wie auch als Zusatz zu Firnissen.

Mastix.

Ein Harz, welches durch Einschnitte in die Rinde von *Pistacia Lentiscus*, eines auf den griechischen Inseln, besonders auf Chios, einheimischen Baumes, erhalten wird. Es bildet gelbliche durchsichtige Körner von schwachem angenehmem, beim Erhitzen mehr hervortretendem Geruch; es hat ein specif. Gewicht von 1,074. Es wird beim Kauen weich und soll das Zahnfleisch stärken. Wässeriger Weingeist löst aus Mastix ein leichtlösliches Harz $C_{40}H_{30}O_4$; dabei bleibt das in Alkohol schwerlösliche Masticin zurück, es ist weiss, bei gewöhnlicher Temperatur weich und soll durch längeres Erhitzen gelblich zerreiblich und leichter in Alkohol löslich werden.

Sandarak.

Sandarak. Gummi *s. Resina Sandarac* [2]. Das Harz von *Thuja articulata*, eines in der Berberei einheimischen Baumes, welches freiwillig

[1] Laurent, Annal. de chim. et de phys. (2) Bd. 66, S. 315. — [2] Johnston, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 17, S. 157. Giese, Scheerer's Journ. Bd. 9, S. 536.

Digitized by Google

ausfliesst oder durch Einschnitte erhalten wird. Es bildet blassgelbe, durchsichtige, spröde Körner mit glasartigem Bruch; es wird beim Kauen nicht weich, riecht beim Erhitzen eigenthümlich angenehm, ist leicht schmelzbar und löst sich leicht in Alkohol, in Aceton und Kreosot.

Sandarak ist ein Gemenge von wenigstens drei Harzen. Alphaharz wird durch kalten Alkohol gelöst, es bleibt beim Verdampfen als hartes Harz zurück; es löst sich vollständig in heissem wässerigen Alkohol, wie in Kalilauge und in Ammoniak, unvollständig in Steinöl.

Betaharz löst sich in absolutem Alkohol und in Aether, aber nicht in Steinöl oder Terpentinöl; es löst sich in Kalilauge oder Ammoniak, wird aber durch überschüssige Base gefällt.

Gammaharz scheidet sich aus der alkoholischen Lösung von Sandarak auf Zusatz von alkoholischer Kalilösung als Salz ab; beim Erhitzen mit 67procentigem Alkohol und Salzsäure wird das Harz wasserhaltend abgeschieden. Nach dem Trocknen ist es in absolutem Alkohol und in Aether löslich, in Steinöl und Terpentinöl unlöslich, in Kalilauge schwer löslich, während das feuchte Harz sich darin leicht löst.

Sandaracin nannte Giese den im kalten gewöhnlichen Alkohol unlöslichen Theil des Harzes, wahrscheinlich ein Gemenge von Beta- und Gammaharz.

Sandarak wird zu Pflastern, häufiger zu Firnissen und zu Räucherpulver gebraucht; das Pulver dient als Radirpulver, um das Ausfliessen der Dinte auf radirten Stellen von Papier wie auf Holz zu verhindern.

Jalappenharz.

Die Knollen von *Ipomaea Purga* geben, nachdem sie zuerst mit kaltem Wasser extrahirt sind, durch Ausziehen mit Weingeist und Abdampfen ein braunes sprödes Harz, welches wegen seiner purgirenden Eigenschaften medicinische Anwendung findet. Dieses Harz ist ein Gemenge von einem in Alkohol löslichen, in Aether nicht löslichen Glucosid, dem Convolvulin (s. S. 116), und einem in Alkohol und in Aether löslichen Harz. Das letztere wird aus der Jalappenwurzel oder dem käuflichen Jalappenharz durch Ausziehen mit Aether und Abdampfen erhalten und durch nochmaliges Lösen und Fällen mit Alkohol gereinigt; so dargestellt, ist es ein bräunlichgelbes weiches Harz, das auf Papier einen Fettfleck macht und an der Luft leicht erhärtet, längere Zeit mit Wasser in Berührung aber krystallinisch werden soll; es löst sich in Alkohol und Aether und in wässerigen Alkalien.

Turpethharz.

Turpetin [1]). Harz aus der Wurzel von *Ipomaea Turpethum.* Zusammensetzung: $C_{68}H_{56}O_{32}$, danach mit dem Jalappin (S. 118) und Scam-

[1]) Spirgatis: Buchn. N. Repertor. Bd. 13, S. 97.

Digitized by Google

monin (S. 367) isomer, vielleicht damit identisch. Es wird aus der mit Wasser ausgekochten Wurzel nach dem Trocknen durch Ausziehen mit Alkohol erhalten. Es ist braungelb, geruchlos und schmeckt scharf und bitter, löst sich leicht in Weingeist, aber nicht in Aether (Unterscheidung von Jalappenharz und Scammoniumharz) und schmilzt bei 183°. Durch Einwirkung von Basen wird es unter Wasseraufnahme zu Turpethsäure, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren spaltet es sich in Zucker und Turpetholsäure.

Turpethsäure, $C_{68}H_{60}O_{36}$, der Jalappinsäure (S. 119) ähnliche oder damit identische amorphe, gelb glänzende, hygroskopische, geruchlose, in Wasser lösliche Masse, welche durch Auflösen von Turpethharz und Barytwasser erhalten wird; sie bildet zwei Barytsalze, ein neutrales Salz $2\,BaO \,.\, C_{68}H_{58}O_{34}$, und ein saures Salz, $BaO \,.\, C_{68}H_{59}O_{35}$.

Turpetholsäure, $C_{32}H_{32}O_8$, (der Jalappinolsäure (S. 119) ähnlich oder identisch), wird neben Zucker aus Turpethharz wie aus Turpethsäure durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren erhalten. Es ist eine weisse, aus mikroskopischen Krystallnadeln bestehende Masse, die geruchlos ist und kratzend schmeckt; sie ist wenig in Wasser, leicht in Weingeist, schwieriger in Aether löslich; sie zersetzt sich beim Erhitzen. Die Turpetholsäure reagirt sauer; das Natronsalz, $NaO \,.\, C_{32}H_{31}O_7$, ist weiss und krystallinisch. Das Barytsalz, $BaO \,.\, C_{32}H_{31}O_7$, ist amorph.

Acaroidharz.

Gelbes Botanybayharz [1]). Aus der Rinde von *Xanthorrhea hastilis*, von Neuholland stammend. Ein gelbes, dem Gummigutt ähnliches Harz von dunkelgelber Farbe, es ist ziemlich hart und spröde; riecht balsamisch und schmeckt zusammenziehend und gewürzhaft. Es ist unlöslich in Wasser, mit braungelber Farbe in Alkohol und Aether löslich. Es löst sich auch in wässerigen Alkalien; Säuren scheiden das Harz wieder ab, während Zimmtsäure und etwas Benzoësäure in Lösung bleiben. Das Acaroïdharz schmilzt leicht und zeigt dann einen starken angenehmen Geruch, dem Tolubalsam ähnlich; bei der trocknen Destillation destillirt Phenol mit Benzol und Cinnamol. Beim Kochen mit Salpetersäure bildet sich reichlich Pikrinsäure neben etwas Nitrobenzoësäure und Oxalsäure; beim Schmelzen mit Kalihydrat erhält man flüchtige Fettsäuren und Paraoxybenzoësäure, neben etwas Protocatechusäure, Brenzcatechin und Resorcin.

Opoponax.

Ein Gummiharz, welches durch Einschnitte in den Wurzelkopf von *Pastinaca Opoponax* in Italien, Griechenland und Kleinasien erhalten

---

[1]) Johnston, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 44, S. 330. Stenhouse, Ebendas. Bd. 57, S. 84. Hlasiwetz und Barth, Ebendas. Bd. 139, S. 78.

Digitized by Google

wird. Opoponax bildet Körner oder Klumpen von rothgelber oder bräunlicher Farbe, sie zeigen wachsglänzenden Bruch und sind leicht zu einem gelben Pulver zerreiblich. Das Harz riecht eigenthümlich, es schmeckt bitter und balsamisch; beim Erhitzen schmilzt es unter Verbreitung eines widerlichen knoblauchartigen Geruchs. Opoponax enthält nur eine sehr geringe Menge von ätherischem Oel, es enthält Harz (42 Thle.), Gummi (35 Thle.), organische und unorganische Salze, Holz u. dgl.

Wasser bildet mit dem Gummiharz eine Emulsion; Alkohol löst das Harz unter Zurücklassung von Gummi; beim Verdampfen der Lösung bleibt braunes durchsichtiges Harz, das sich in Alkohol, in Aether und in wässerigen Alkalien löst und bei 100° schmilzt. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet sich Protocatechusäure und Brenzcatechin neben einer krystallisirbaren Säure.

Guajakharz.

Guajak. *Resina guajaci nativa.* Dieses stammt von dem in Westindien, besonders auf Jamaica und St. Thomas einheimischen Baume *Guajacum officinale.* Es schwitzt theils von selbst aus und bildet dann Körner und Tropfen; in grösserer Menge wird es durch Einschnitte in die Rinde oder auch durch Ausschmelzen und Auskochen des Holzes und der Rinde erhalten, und kommt dann in grossen Stücken vor, die aber unreiner sind, Stückchen Holz und Rinde enthalten.

Guajakharz ist grünlich oder röthlichbraun, gewöhnlich auf der Oberfläche mit einem grünlichen Pulver bedeckt; es zeigt einen glasigen Bruch und ist nur in sehr dünnen Stückchen durchscheinend; sein specifisches Gewicht = 1,21; es riecht beim Erwärmen eigenthümlich angenehm aromatisch; es scheint im Anfang geschmacklos, später schmeckt es kratzend und scharf. Guajakharz ist in Wasser so gut wie unlöslich, in Alkohol löst es sich bis auf die Beimengungen fast vollständig, weniger vollkommen in Aether oder Terpentinöl. Wird die alkoholische Lösung mit Wasser gemischt, so setzt sich das Harz ab; die Flüssigkeit riecht dann aromatisch und färbt sich schon mit wenig Ammoniak dunkelgelb, wird aber bei Zusatz von Säure wieder farblos. Guajakharz schmilzt ziemlich leicht, bei höherer Temperatur zersetzt es sich; es destillirt ein Gemenge von Wasser mit einem dickflüssig-braunrothen Theer, welcher ähnliche Bestandtheile enthält, wie das früher aus Guajakholz dargestellte officinelle Guajakholzöl oder Franzosenholzöl, welches in der Arzneikunde Anwendung fand. Dieser Theer enthält von flüchtigeren Bestandtheilen hauptsächlich Guajacen, Guajacol, Kreosol und Pyroguajucin (s. S. 363 u. f.) Guajak löst sich in Schwefelsäurehydrat mit rother Farbe, auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein violetter Körper ab. Das Harz löst sich auch in Kalilauge. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Protocatechusäure.

Digitized by Google

Das Harz ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher es sich oxydirt; das Pulver wie die alkoholische Tinctur färben sich an Luft und Licht durch Oxydation bald grün oder bläulich; diese Färbung findet besonders rasch im violetten Strahl statt, sowie durch Einwirkung von Ozon oder ozonhaltendem Terpentinöl, durch Bleihyperoxyd oder Chromsäure, Goldoxyd und Silberoxyd; die Guajaktinctur (1 Harz in 100 Spiritus von 60 Proc.) wird selbst durch äusserst geringe Spuren Chromsäure, die mit Schwefelsäure versetzt ist, noch blau gefärbt. Auch salpetrige Säure, sowie Chlor, Brom und Jod, färben Guajak blau; ebenso Eisenchlorid sowie viele organische Stoffe, z. B. frische Kartoffeln, wässerige kalt bereitete Auszüge von Roggen, Hafer und vielen anderen Pflanzen. Reductionsmittel heben die durch Oxydation hervorgebrachte Färbung wieder auf; die Reduction erfolgt auch oft im rothen Lichtstrahl. Die alkoholische Lösung des Harzes wird durch Chlorwasser blau, durch Schwefelsäure grün gefällt.

Kalkwasser entzieht dem Guajakharz Guajaksäure und Farbstoff nebst Harz; nach dem Verdampfen der mit Essigsäure übersättigten Lösung krystallisirt der stickstoffhaltende Farbstoff in bitterschmeckenden, blassgelben Octaëdern, die sich schwierig in Wasser und wässerigen Säuren, leicht in Alkohol und Aether lösen; in Schwefelsäurehydrat lösen sie sich mit blauer, in wässerigen Alkalien mit tiefgelber Farbe.

Guajakharz ist ein Gemenge von verschiedenartigen Harzen mit Farbstoff, wenig Gummi, Unreinigkeiten u. dgl. Kossmann [1]) glaubt, dass der wesentliche Bestandtheil des Guajak ein Glucosid sei, eine Verbindung von Zucker und Guajaretin; es ist Anderen die Spaltung nicht gelungen. Durch Behandlung mit Alkohol oder wässerigen Alkalien lassen sich verschiedene Harze aus dem Guajak abscheiden.

Aus dem Guajakharz sind ausser einem indifferenten, nicht näher untersuchten Harz und Farbstoff zwei Harzsäuren dargestellt, die Guajaksäure und die Guajakharzsäure. Landerer beobachtete einen harzartigen Körper, der sich aus Guajaktinctur krystallinisch abgesetzt hatte; diese von ihm Guajacin genannte Substanz ist farblos, löst sich nur beim Sieden in Alkohol oder Aether, die Lösung reagirt sauer, beim Erkalten krystallisirt das Guajacin unverändert; es färbt sich durch Spuren salpetriger Säure sogleich grün.

Guajaksäure. Guajacylsäure, $HO.C_{12}H_7O_5$. Die Säure krystallisirt aus Aether in weissen, warzenförmigen Massen; beim Sublimiren wird sie in farblosen, zarten, glänzenden Nadeln erhalten. Zur Darstellung der Säure wird die alkoholische Lösung des Harzes eingedampft, der Rückstand mit Baryt gesättigt, das Filtrat mit Schwefelsäure versetzt und die eingedampfte Lösung mit Aether ausgezogen, worauf beim Verdunsten die Säure zurückbleibt. Sie sublimirt ohne Zersetzung und löst

[1]) Chem. Centralbl. 1863, S. 348.

Digitized by Google

sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, wodurch sie sich wesentlich von der Benzoësäure unterscheidet, mit der sie sonst so grosse Aehnlichkeit hat, dass man sie früher für damit identisch hielt.

Guajakharzsäure. Guajaretinsäure: $2HO . C_{40}H_{24}O_6$. Diese von Hlasiwetz dargestellte Harzsäure wird erhalten, wenn man den beim Auskochen von Guajakharz mit Kalkmilch bleibenden unlöslichen Rückstand mit Alkohol auszieht; die Lösung wird verdampft und der Rückstand in warmer Natronlauge von 1,3 specif. Gewicht gelöst; das durch Krystallisation gereinigte Natronsalz wird mit Salzsäure zersetzt, und die abgeschiedene Säure aus Essigsäure krystallisirt.

Die Guajakharzsäure [1]) bildet farblose und geruchlose, spröde Nadeln, die sich reichlich in Alkohol oder Aether lösen; die alkoholische Lösung polarisirt links. Die Säure verändert sich nicht an der Luft, schmilzt bei 77^0, beim raschen Erhitzen destillirt sie zum grossen Theil unverändert; bei langsamem Erhitzen geht ein öliges Destillat über, welches Guajacol und Pyroguajacin enthält. Chlor färbt die Guajakharzsäure nicht, in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit rother Farbe.

Wird eine Lösung der Harzäure in Schwefelkohlenstoff mit Chlor oder Brom behandelt, so bilden sich Substitutionsproducte; die Bromguajakharzsäure, $C_{40}H_{22}Br_4O_8$, krystallisirt in farblosen Nadeln.

Die Guajakharzsäure bildet mit den Basen neutrale und saure Salze; die Salze der Alkalien sind löslich und krystallisirbar, die der übrigen Basen werden als amorphe Niederschläge erhalten.

Das neutrale Kalisalz, $2KO . C_{40}H_{24}O_6$, krystallisirt aus Weingeist in Schuppen, welche 4 oder 6 Aeq. Krystallwasser enthalten. Beim Kochen des neutralen Salzes mit verdünntem Weingeist bildet sich das krystallinische saure Salz, $KO . C_{40}H_{25}O_7 + 2HO$. Das neutrale Natronsalz, $2NaO . C_{40}H_{24}O_6 + 4HO$, krystallisirt leicht in glänzenden Blättchen. Das Barytsalz, $2BaO . C_{40}H_{24}O_6$, wird durch Fällung erhalten.

Guajaconsäure: $C_{38}H_{20}O_{10}$ (?). Die bei Darstellung von guajakharzsaurem Natron aus Guajakharz bleibende Mutterlauge giebt durch Verdampfen zur Trockne und Ausziehen mit Alkohol eine Lösung, die mit Kohlensäure behandelt und nach dem Verdampfen mit Aether ausgezogen beim Verdunsten des Aethers unkrystallisirbare Guajaconsäure zurücklässt, die sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Essigsäure löst und gegen 100^0 schmilzt; sie färbt sich durch Oxydationsmittel vorübergehend, bildet mit den Alkalien unkrystallisirbare, in Wasser und Alkohol lösliche Verbindungen; das durch Fällung erhaltene Bleisalz $= 2PbO . C_{38}H_{20}O_{10}$.

Der beim Ausziehen der Guajaconsäure mit heissem Aether bleibende

---

[1]) Hlasiwetz und Gilm, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 111, S. 183; Bd. 119, S. 266. [Hadelich, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 87, S. 321. Thierry, Journ. de Pharm. Bd. 27, S. 382.

Digitized by Google

Rückstand enthält ein schwerlösliches rothbraunes Harz ($C_{40}H_{20}O_{12}$?), das bei 200° schmilzt und in Alkalien sich löst (Hadelich).

Das bei der trocknen Destillation von Guajakharz erhaltene Oel enthält verschiedene flüchtige Producte; bei der Rectification des Oels geht zuerst ein leichtes Oel über, das Guajacen, danach kommt ein schweres dickflüssiges Oel, welches Guajacol und Kreosol enthält, und zuletzt sublimirt Pyroguajacin.

Guajacen. Guajol [1]): $C_{10}H_8O_2$. Durch wiederholte Destillation zuletzt über Aetzkalk rein erhalten, ist es eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von bittermandelartigem Geruch und 0,874 specif. Gewicht; es siedet bei 118°, ist unlöslich in Ammoniak, verändert sich nicht durch wässeriges Alkali; an der Luft oxydirt es sich und bildet eine krystallinische Substanz. Guajacen ist isomer mit dem Aldehyd der Angelikasäure, aber nicht damit identisch, denn es giebt beim Schmelzen mit Kali nicht Angelikasäure.

Pyroguajacin, $C_{38}H_{22}O_6$, ist ein farbloser krystallinischer Körper, unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether; es schmilzt bei 183° und sublimirt in höherer Temperatur in ähnlichen Blättchen wie Benzoësäure. Es löst sich in starker Schwefelsäure, die gelbe Lösung wird beim Erwärmen oder auf Zusatz von etwas Manganhyperoxyd blau und scheidet auf Zusatz von Wasser ein blaues Pulver ab. Salpetersäure und Chromsäure lösen Pyroguajacin mit rother Farbe; Eisenchlorid färbt seine alkoholische Lösung grün. Pyroguajacin löst sich in heisser Kali- oder Natronlauge; beim Erkalten scheiden sich krystallisirte Verbindungen, $KO \cdot C_{38}H_{21}O_5 + 3\,HO$ und $NaO \cdot C_{38}H_{21}O_5 + 2\,HO$, ab; die Lösung dieser Salze wird durch Silbersalz gefällt, der Niederschlag färbt sich rasch schwarz durch Reduction.

Guajacol. Guajacylwasserstoff. Pyroguajaksäure [2]): $C_{14}H_8O_4$. Dieser Körper bildet sich bei der trocknen Destillation von Guajakharz, wie von Guajakholz und auch von Buchenholz; es findet sich in dem Theer neben dem homologen Kreosol. Es bildet sich auch beim Erhitzen gleicher Molecüle Brenzcatechin, Kalihydrat und methylschwefelsaurem Kali in einem zugeschmolzenen Glasrohre auf 160° bis 170°, und setzt sich aus dem Gemenge auf Zusatz von Wasser zu Boden [3]).

Guajacol ist ein farbloses Oel von 1,12 specif. Gewicht, es riecht angenehm aromatisch und schmeckt gewürzhaft brennend, es löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Essigsäurehydrat, und siedet bei 205°. Guajacol färbt sich an der Luft, besonders leicht in Berührung

---

[1]) Pelletier und Deville, Compt. rend. Bd. 17, S. 1143. — [2]) Unverdorben, Poggend. Annal. Bd. 8, S. 404. Sobrero, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 48, S. 19. Pelletier und Deville, Compt. rend. Bd. 17, S. 1143. Hlasiwetz, Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 106, S. 361. v. Gorup-Besanez, Ebdas. Bd. 143, S. 157. — [3]) v. Gorup-Besanez, Zeitschr. f. Chem. 1868, S. 392.

Digitized by Google

mit überschüssigem Alkali, es bildet mit Chlor und Brom krystallinische Substitutionsproducte; mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt, bildet es Tetrachlorguajacon, $C_{14}H_2Cl_4O_4$, welches goldgelbe leicht sublimirbare Blättchen bildet. Mit Jodwasserstoff erhitzt giebt es Methyljodid und Brenzcatechin; durch Salpetersäure wird es leicht oxydirt; in alkoholischer Lösung reducirt es Eisenoxyd- und Kupferoxydsalze zu Oxydulsalzen, Gold- und Silbersalze zu Metall.

Zur Darstellung von reinem Guajacol wird der Theil des rohen Oels, welcher bei etwa 200° bis 210° überdestillirt, in einer Wasserstoffatmosphäre mit festem Aetzkali versetzt, und die Lösung in Aether gebracht, worauf der durch Abkühlung erhaltene Krystallbrei ausgepresst und nach dem Abwaschen mit wenig kaltem Alkohol aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird. Oder man löst Guajacol in Aether und setzt alkoholische Kalilösung zu. Das durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigte, blendend weisse Salz wird dann durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, das abgeschiedene Oel in einer Wasserstoffatmosphäre mit Wasser gewaschen, destillirt, und darnach nochmals rectificirt, wobei das Guajacol zwischen 200° und 210° übergeht.

Das oben erwähnte saure Kalisalz, $KO \cdot 2C_{14}H_8O_4 + HO$, bildet atlasglänzende weisse Prismen, die schwach aromatisch riechen, sich leicht in Alkohol, schwieriger in Aether, und unter Abscheidung von etwas Oel in Wasser lösen, die Lösung reagirt alkalisch.

Das neutrale Kalisalz, $KO \cdot C_{14}H_7O_3 + 4HO$, wird erhalten, wenn die Lösung von Guajacol in Aether mit einer hinreichenden Menge von alkoholischer Kalilösung erhitzt und der Krystallbrei mit Aether abgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Das Salz ist weiss, löst sich klar in Wasser, färbt sich im feuchten Zustande aber bald an der Luft.

Die wässerige Lösung der Kalisalze wird durch die Salze der übrigen Metalle gefällt, durch Eisenchlorid blau, durch Quecksilberchlorid gelbroth, durch Bleisalz weiss.

Kreosol, Homoguajacol: $C_{16}H_{10}O_4$. Dieser dem Guajacol homologe Körper bildet einen Hauptbestandtheil des Buchentheerkreosots und ist auch im Destillat von Zersetzung des Guajakharzes enthalten. Es geht bei der Rectification nach dem Guajacol bei 212° bis 225° über und wird, wie dieses, durch Ueberführung in Kalisalz gereinigt. Es ist ein farbloses Oel von angenehmem, vanilleähnlichem Geruch; es schmeckt brennend, sein specifisches Gewicht ist 1,089; es ist wenig löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigsäurehydrat und wässerigen Alkalien, es siedet bei 219° (bei 200° nach Würtz). Kreosol bildet sich auch beim Schmelzen von toluylschwefligsaurem Kali mit überschüssigem Aetzkali; beim Zersetzen der geschmolzenen Masse mit Wasser und Salzsäure scheidet es sich ab [1]). Beim Behandeln mit Chlorgas er-

[1]) Würtz, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 144, S. 122.

Digitized by Google

starrt es zu krystallinischem Trichlorkreosol, $C_{16}H_7Cl_3O_4$. Mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt giebt es gelbe Krystallblättchen von Tetrachlorkreosol, $C_{16}H_6Cl_4O_4$. Brom wirkt sehr heftig auf Kreosol ein, es bildet sich ein krystallinisches Bromkreosol $C_{32}H_{15}Br_5O_8$. — Beim Erhitzen von Kreosol mit Jodwasserstoffsäure bildet sich Methyljodid und ein ölartiger Körper, der als Homobrenzcatechin bezeichnet ist.

Kreosol verbindet sich in gleicher Weise wie Guajacol mit Kali zu einem sauren und zu einem neutralen Salz; ebenso bildet es mit Ammoniak ein krystallisirbares saures Salz: $NH_4O . C_{32}H_{19}O_7$.

Weihrauch.

Olibanum. Der arabische Weihrauch stammt von der in Abyssinien einheimischen *Boswellia floribunda*, der ostindische Weihrauch von *B. serrata*, welche auf Coromandel und in Persien wächst.

Die reineren Stücke des Weihrauch sind tropfenförmig, blassgelb oder röthlich, durchsichtig oder durchscheinend, sie lassen sich leicht zerschlagen und zeigen einen splittrigen wachsglänzenden Bruch. Der Weihrauch schmeckt balsamisch bitter, und riecht in der Kälte schwach, beim Erhitzen stärker balsamisch. Er enthält ätherisches Oel (4 bis 8 Thle.), Gummi (36 Thle.), saures Harz (56 Thle.) und in Wasser und Alkohol unlösliche Bestandtheile. Er bildet mit Wasser eine milchige Flüssigkeit und löst sich grösstentheils in Weingeist; er schmilzt beim Erhitzen unvollständig unter Verbreitung eines starken balsamischen Geruchs; stärker erhitzt verbrennt er mit Flamme.

Das durch Destillation mit Wasser erhaltene ätherische Oel ist farblos, riecht dem Terpentinöl ähnlich, aber angenehmer, hat ein specifisches Gewicht von 0,86 und siedet bei 162°; es löst sich leicht in absolutem Alkohol und Aether; seine Zusammensetzung entspricht nahe der empirischen Formel $C_{20}H_{16}O$; es fragt sich jedoch, ob das Oel im reinen Zustande nicht sauerstofffrei ist [1]).

Sagapenum.

Der eingetrocknete Milchsaft wahrscheinlich von *Ferula Persica*, einer in Persien einheimischen Pflanze. Es bildet braungelbe bis rothbraune Körner oder grössere Massen. Das Harz ist durchscheinend, weich und klebrig, es riecht und schmeckt eigenthümlich scharf an Knoblauch und Pfeffer erinnernd. Sagapenum ist ein Gemenge von Gummi, verschiedenen Harzen und ätherischem Oel; mit Wasser bildet es eine milchige Flüssigkeit, in Alkohol löst es sich theilweise; beim Erhitzen schmilzt es unvollständig.

---

[1]) Stenhouse, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 35, S. 306.

Digitized by Google

Durch Destillation von Sagapen mit Wasser wird ein gelbliches, stark nach Knoblauch riechendes Oel erhalten, welches schwerer als Wasser ist und sich in Alkohol und Aether löst. Der Rückstand enthält ein in Aether lösliches Harz von schwachem Geruch des Sagapenum, es löst sich in Alkohol, theilweise in Terpentinöl und giebt mit Schwefelsäure eine blutrothe Lösung. Das in Aether unlösliche Harz ist bräunlichgelb, geruch- und geschmacklos, löslich in Alkohol und in Kalilauge, aber unlöslich in Terpentinöl.

Beim Schmelzen von Sagapenum mit Kalihydrat bildet sich hauptsächlich Resorcin.

Scammonium.

Unter diesem Namen kommen Producte verschiedener Abstammung, besonders aus Kleinasien, Syrien und einzelnen griechischen Inseln in den Handel. Aleppisches Scammonium (der eingetrocknete Milchsaft von *Convolvulus Scammonia*, vielleicht auch von anderen Species der Familie *Convolvulus*) kommt in unregelmässigen, graugrün bis braungefärbten Stücken vor, welche auf dem Bruch wenig glänzend sind, es riecht schwach widrig und schmeckt unangenehm kratzend; es enthält Harz (Marquart [1]) fand von 8,5 bis 81 Proc.), Gummi, Stärke und oft bedeutende Mengen Gyps und Sand (bis über 50 Proc.).

Smyrnaisches Scammonium (von *Periploca Secamone*), kommt aus Egypten in Kuchen, die grünlich oder grau sind, wenig riechen und unvollkommen schmelzen. Marquart fand in solchem Scammonium 6 bis 37 Proc. Harz, bis über 50 Proc. Gummi und Stärkemehl, ausserdem Holzfaser, Sand u. s. w.

Französisches Scammonium, von *Cynanchum Monspeliacum*, kommt aus Südfrankreich in glatten schwarzen Kuchen; ein Gemenge von Harz mit Gummi und Salzen, es wird als schlechtes Surrogat für echtes Scammoniumharz angesehen.

Scammoniumharz giebt mit Wasser eine grünliche Emulsion; Alkohol löst das eigentliche Harz, den wirksamen Bestandtheil; reines Scammonium schmilzt leicht, unreines mit Gyps versetztes schmilzt natürlich weniger leicht.

Zur Darstellung von reinem Harz wird die Lösung des käuflichen Scammoniums in Alkohol mit Wasser versetzt und mit Knochenkohle behandelt; das farblose Filtrat wird verdampft und der Rückstand in Aether gelöst; beim Verdunsten der Lösung bleibt das Harz farblos und durchscheinend zurück; es giebt ein farbloses Pulver, das sich in Alkohol, in Aether, Benzol, Chloroform und in warmer Essigsäure löst; es wird bei 123° weich und schmilzt bei 150° vollständig, durch stärkeres Erhitzen

---

[1]) Marquart, Archiv d. Pharm. Bd. 7, S. 236; Bd. 10, S. 124. Buchner, Buchner's N. Repert. Bd. 3, S. 23.

Digitized by Google

wird es zersetzt. Das Harz ist nach Keller[1]) $C_{76}H_{67}O_{35}$, nach Spirgatis[2]) $C_{68}H_{56}O_{32}$; das ist die Zusammensetzung des Jalappins (s. S. 118) mit dem es nach ihm auch identisch ist.

Durch Einwirkung von wässerigen Alkalien nimmt das Scammoniumharz Wasser auf und geht in eine Säure über, die Scammonsäure, welche nach Spirgatis identisch ist mit Jalappinsäure $C_{68}H_{59}O_{35}$ (s. S. 119), jedenfalls in seinen Eigenschaften sich ganz ähnlich verhält.

Das Scammoniumharz wie die Scammoniumsäure werden durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt; es bildet sich ein beim Erkalten krystallinisch erstarrender Körper, die Scammonolsäure, während beim Kochen eine flüchtige Säure fortging und in der Mutterlauge Zucker blieb. Die Scammonolsäure ist nach Spirgatis $C_{32}H_{30}O_6$, und nach ihm identisch mit Jalappinolsäure (s. S. 118), nach Keller ist die durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure entstehende krystallinische Säure $C_{28}H_{28}O_4$, ein den Oenanthylaldehyd polymerer Körper; daneben soll Valeriansäurealdehyd, $C_{10}H_{10}O_2$, und Zucker entstehen.

Scammoniumharz wird als drastisches Purgirmittel angewendet.

Euphorbium.

Resina s. Gummi Euphorbii[3]). Der eingetrocknete Milchsaft verschiedener Euphorbiumarten, namentlich *E. antiquorum*, *E. officinarum*, und *E. canariensis*, Pflanzen, welche in Aegypten, Arabien, dem Innern von Afrika und den canarischen Inseln vorkommen.

Der beim Verletzen dieser Pflanzen ausfliessende Milchsaft, welcher im frischen Zustande zum Vergiften von Waffen benutzt werden soll, giebt getrocknet das käufliche Harz, welches in bräunlichgelben Stücken von verschiedener Grösse vorkommt. Es ist in der Kälte geruchlos, bis zum Schmelzen erhitzt riecht es aromatisch; es ist anfangs geschmacklos, später zeigt sich ein scharfer brennender Geschmack; auf die Haut gebracht wirkt es reizend.

Das Euphorbium ist ein Gemenge in wechselnden Verhältnissen von verschiedenartigen Harzen mit Wachs, Kautschuk, Salzen, Pflanzentheilen und Feuchtigkeit; nach Flückiger enthält es in 100 Thln. 22 Euphorbon, 38 anderes Harz, 18 Gummi, 22 Salze, darunter äpfelsaures Salz. Die einzelnen Bestandtheile lassen sich durch aufeinander folgende Behandlung mit Wasser, mit kaltem und mit kochendem Alkohol annähernd trennen.

Das in kaltem Alkohol lösliche Harz ist braunroth und spröde, seine Zusammensetzung: $C_{40}H_{30}O_6$; es löst sich nicht in kaustischem Alkali.

---

[1]) Keller, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 104, S. 63; Bd. 109, S. 209. — [2]) Spirgatis, Ebendas. Bd. 116, S. 289. Buchner's N. Repert. Bd. 3, S. 23; Bd. 7, S. 9. — [3]) Buchner und Herberger, Buchn. Repert. Bd. 37, S. 203 u. 213. Rose, Poggend. Annal. Bd. 33, S. 33; Bd. 53, S. 365. Johnston, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 26, S. 145.

Digitized by Google

Ein in kaltem Alkohol wenig lösliches Harz $C_{40}H_{32}O_4$ nach Johnston, $C_{26}H_{22}O_2$ nach Flückiger, von Letzterem Euphorbon genannt, wird aus dem Euphorbium durch Ausziehen mit heissem Alkohol, oder durch Auskochen mit Wasser erhalten, und fällt auf Zusatz von Gerbsäure nieder; aus dieser Verbindung wird es durch Behandeln mit Bleiweiss und Alkohol rein dargestellt. Das Euphorbon bildet Krystallnadeln, die in reinem Wasser so gut wie unlöslich sind, sich in 59 Thln. kaltem Alkohol, leichter in kochendem Alkohol, in Aether, Benzol und Chloroform lösen, bei ungefähr 110° schmelzen und bei der trocknen Destillation sich zersetzen. Euphorbon wird beim Kochen mit verdünnten Säuren und selbst beim Schmelzen mit Kalihydrat nicht verändert [1]). Es ist ein energisches Drasticum.

Euphorbium wirkt in kleinen Dosen schon brechenerregend und purgirend; in grösseren Dosen wirkt es giftig; es wird wohl nur noch in der Thierheilkunde angewendet. Aeusserlich wirkt es reizend und dient daher als Zusatz zu blasenziehenden Salben und Pflastern.

Gummigutt.

Dieses Gummiharz ist der eingetrocknete gelbe Milchsaft, welcher durch Einschnitte in den Stamm von *Hebradendron cochinchinensis* in Siam und von *H. cambogioides* in Ceylon erhalten wird. Das letztere Product kommt nicht nach Europa, zeigt aber die gleichen Eigenschaften wie siamesisches Gummigutt, welches theils in Bambusröhren als Röhren-Gummigutt, theils in grösseren oft mehrere Pfund schweren Massen als Kuchen-Gummigutt, theils unreiner als gemeines Gummigutt vorkommt.

Die besseren Sorten des Harzes sind äusserlich grünlich gelb, auf dem Bruch glänzend braungelb und nur in dünnen Splittern durchscheinend; das Harz ist geruchlos und schmeckt scharf und kratzend; beim Erhitzen riecht es eigenthümlich, es wird weich und verbrennt, ohne zu schmelzen. Es enthält Harz, Gummi, Holz und andere Unreinigkeiten und Wasser, im Mittel etwa 60 bis 70 Harz und 20 bis 30 Thle. Gummi; die geringeren Sorten enthalten von 5 bis 20 Thln. Stärkmehl und 5 bis 10 Proc. Wasser.

Gummigutt giebt beim Anreiben mit Wasser eine gelbe Flüssigkeit, welche durch die suspendirten Harztheile trübe ist; Alkohol, leichter Aether lösen das Harz; beim Verdampfen bleibt es als gelbrothe Masse zurück und giebt zerrieben ein schön gelbes Pulver. Das Harz ist geruch- und geschmacklos; es löst sich leicht in Alkohol und Aether, die Lösung reagirt sauer. Das Harz löst sich in Kalilauge mit dunkelrother Farbe; die Verbindung ist in Wasser und Weingeist löslich; in einer

---

[1]) Flückiger, Zeitschr. f. Chem. 1868, S. 221. — [2]) Buchner, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 45, S. 71.

Digitized by Google

concentrirten Lösung von reinem oder kohlensaurem Kali ist sie unlöslich. Das Harz löst sich auch in wässerigem Ammoniak mit hyacinthrother Farbe; die alkalischen Lösungen werden durch Baryt- und Bleisalze roth, durch Silbersalze bräunlichgelb, durch Zinnoxydul gelb und durch Kupfersalz grün gefällt. Das Harz ist nicht genau untersucht, nach Johnston entspricht es der Formel $C_{40}H_{22}O_8 + HO$.

Das Gummigutt wird als gelbe Wasserfarbe und zur Darstellung gelber Firnisse verwendet; innerlich genommen wirkt es als drastisches Purgirmittel und als Brechmittel, in grösseren Gaben kann es selbst tödtlich wirken.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sich ein gewürzhaft riechender Dampf; die Schmelze enthält Essigsäure, etwas Buttersäure, Phloroglucin, Pyroweinsäure und die der Uvitinsäure isomere und ihr ähnliche Isuvitinsäure neben einer nicht krystallisirbaren durch Bleizucker fällbaren Säure [1]).

Aloe.

Der eingetrocknete Saft der fleischigen Blätter verschiedener Aloearten, *A. vulgaris*, *A. succotrina*, *A. arborescens*, *A. spicata* u. a. m.; diese Pflanzen, in Ostindien einheimisch, werden jetzt in Italien, Malta, Griechenland, in der Berberei, in Westindien und am Cap cultivirt. Man erhält den Saft aus den abgeschnittenen Blättern durch freiwilliges Ausfliessen, oder durch Pressen der frischen Blätter; geringere Sorten sollen durch Auskochen erhalten werden.

Man unterscheidet im Handel verschiedene Sorten nach den Productionsorten: die Leber-Aloe (*A. hepatica*) aus Griechenland und dem Archipel, Barbadoes-Aloe (*A. Barbadensis*), Succotrin-Aloe (*A. succotrina*), Cap-Aloe (*A. capensis*).

Aloe kommt in unregelmässigen Stücken vor von röthlich- oder gelblichbrauner bis schwarzbrauner Farbe mit glänzend muschligem Bruch, in kleinen Splittern röthlich durchscheinend; sie giebt beim Zerreiben ein gelbes oder röthlichgelbes Pulver, sie hat einen safranähnlichen Geruch und einen bitter unangenehmen Geschmack; beim Erhitzen schmilzt sie, und stärker erhitzt wird sie zersetzt. Die Producte dieser Zersetzung sind nicht näher untersucht.

Aloe ist ein Gemenge verschiedener Substanzen, die sich zum Theil durch Wasser trennen lassen; wird Aloe mit kaltem Wasser ausgezogen, und die klare Lösung verdampft, so bleibt das wässerige Aloe-Extract (*Extractum Aloes aquosum*) zurück (etwa 60 Proc. der Aloe), eine braunrothe durchsichtige Masse, welche sich in wenig Wasser löst, durch überschüssiges Wasser aber oft wieder trübe wird; es löst sich auch in Alkohol, kaum in Aether; in wässerigen Alkalien löst es sich mit brauner Farbe.

---

[1]) Hlasiwetz und Barth, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 138, S. 68.

Digitized by Google

Der in Wasser wenig lösliche Theil der Aloe (20 bis 40 Proc.), als „Aloeharz“ bezeichnet, ist eine gelbbraune Masse, in Alkohol, Aether und in wässerigen Alkalien, auch in Kalkwasser mit brauner Farbe löslich.

Aus einer Lösung von Aloe in wässerigem Alkohol scheidet Thierkohle alles Harz ab, so dass das Filtrat farblos und geschmacklos erscheint.

Das wässerige Aloe-Extract enthält den medicinisch wirksamen Theil der Aloe; man hat verschiedene Methoden versucht, den wesentlichen Bestandtheil der Aloe abzuscheiden, und hat ihn als Aloin, Aloetin und Aloebitter [1]) bezeichnet. Diese nach verschiedenen Vorschriften dargestellten Substanzen sind meistens noch Gemenge; der einzige bis jetzt rein abgeschiedene und eigenthümliche Bestandtheil der Aloe ist das Aloin von Smith (s. S. 236), welches aber nur etwa 2 Proc. der Aloe ausmacht. Aloebitter [2]), Aloetin u. s. w. sind wohl nur unreines Aloin; durch Behandlung der weingeistigen Lösung von Aloin mit Salzsäuregas wird es zerlegt, es bildet sich ein krystallinischer Körper, der gegen Alkalien die Reaction der Chrysophansäure zeigt.

Ueber die weiteren Bestandtheile der Aloe sind die Angaben zum Theil widersprechend, was nur zum Theil durch die Verschiedenheit der untersuchten Aloesorten bedingt sein kann.

Ausser Aloin soll Aloe noch einen von Aloin verschiedenen krystallisirbaren Körper enthalten, dann ein gelbes Harz und einen Eisenoxydsalze schwärzenden Gerbstoff [3]). Das gelbe Harz wird, mit Salzsäure befeuchtet, blutroth, und giebt, mit Alkalien gekocht, nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure ein krystallinisches Zerlegungsproduct.

Nach den Untersuchungen von Kosmann [4]) ist die Cap-Aloe ein Gemenge von verschiedenen Glucosiden, sie enthält nahe 60 Thle. lösliche auf 32 Thle. unlösliche Bestandtheile, neben 8 Thln. beigemengter fremder Körper. Der in 89procentigem Alkohol lösliche Theil des wässerigen Aloe-Extracts, „lösliche Aloe“, spaltet sich beim Kochen mit verdünnter Säure; es scheidet sich Oxyaloylsäurehydrat ab, während ein zweiter Körper, Oxyaloylsäuredihydrat (Aloeretinsäure) und Zucker in der sauren Lösung bleiben.

Die Oxyaloylsäure oder Aloeresinsäure, $C_{30}H_{16}O_{14}$, ist ein gelbbraunes aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Die Aloetinsäure, $C_{30}H_{17}O_{15}$, ist ein braunes, glänzendes Harz, welches sich kaum in reinem Wasser oder Aether, wenig in Alkohol, leichter in zuckerhaltendem Wasser löst. Neben diesen Säuren bildet sich noch etwas Aloeretin, $C_{30}H_{24}O_{10}$, ein braunes amorphes, nicht saures Harz.

Der in Wasser nicht lösliche Theil der Aloe, die „unlösliche Aloe“, giebt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure neben Zucker zwei in

---

[1]) Buchner: Dess. Repert. [2] Bd. 44, S. 73. — [2]) Robiquet: Journ. de pharm. et de chim. [3] Bd. 10, S. 167 u. S. 241. — [3]) Czumpelik: Chem. Centralblatt 1866, S. 29. — [4]) Chem. Centralblatt 1864, S. 345.

Digitized by Google

Alkohol und kohlensaurem Natron lösliche Harze, von denen eines in Aether löslich ist: die Aloylsäure (oder Aloeresininsäure), $C_{30}H_{16}O_{12}$, ein hellgelbes sauer reagirendes Harz. Ein zweites Harz ist in Aether unlöslich, das Oxyaloylsäuretrihydrat (Aloeretininsäure), $C_{30}H_{18}O_{16}$, ein braunes, bitteres, sauer reagirendes, in Alkohol lösliches Harz.

Ob die genannten Körper durch Spaltung von Glucosiden entstanden, ob sie eigenthümlich sind, ist nicht gehörig festgestellt; noch weniger ist erwiesen, ob die „lösliche Aloe" (s. oben), sowie die Glucoside aus dem Aloin entstanden sind.

Gelöste Aloe wird durch Chlorgas zersetzt; bei Behandlung von wässeriger Aloelösung entsteht ein farbloser krystallinischer Körper, Chloraloil, $C_{13}ClO_6$ nach Robiquet[1]); bei Behandlung der weingeistigen Lösung von Aloe mit Chlorgas entsteht ein gelber Körper Chloralis, $C_{10}H_4ClO$. Diese Körper sind noch wenig untersucht. — Beim Kochen von Aloe mit Salpetersäure entsteht zuerst Aloeresinsäure, bei längerer Einwirkung ein gelber harzartiger Körper, früher als „künstliches Aloebitter" bezeichnet, es ist ein Gemenge von Aloetinsäure und Chrysamminsäure (s. S. 237); bei fortgesetzter Einwirkung von Salpetersäure entsteht endlich Trinitrophenylsäure (s. Bd. I. S. 419).

Aloeresinsäure[2]), $C_{14}H_3(NO_4)O_3$, ist in der Mutterlauge von Aloetinsäure enthalten; sie ist eine braune amorphe Masse, welche mit Kali, Natron, Baryt und Kalk braune amorphe lösliche Salze bildeten; Blei- und Silbersalz sind unlöslich. Beim Erhitzen mit Salpetersäure geht sie in Aloetinsäure und Chrysamminsäure über.

Aloetinsäure, Polychromsäure[3]), $C_{14}H_2N_2O_{10} + HO$, ist ein gelbes amorphes Pulver, welches stark bitter und kratzend schmeckt, sich wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser und in Weingeist löst, die purpurrothe Lösung wird auf Zusatz von Säuren gelb. Die Aloetinsäure verliert bei 120° das Krystallwasser und wird dann braun, bei stärkerem Erhitzen verpufft sie; durch Kochen mit Salpetersäure wird sie weiter nitrirt und geht in Chrysamminsäure, dann in Pikrinsäure über.

Die aloetinsauren Alkalien und Erdalkalien sind mit braunrother Farbe in Wasser löslich; das Kalisalz ist leichter löslich in Wasser als chrysamminsaures und als pikrinsaures Kali, aber schwierig krystallisirbar; es lässt sich dadurch von diesen Salzen trennen. Das Barytsalz, $BaO.C_{14}HN_2O_9$, krystallisirt in warzenförmigen Krusten; es ist weniger leicht löslich als das Kalisalz. Das Silbersalz, $AgO.C_{14}HN_2O_9$, ist getrocknet ein schwarzrothes Pulver.

Durch Auskochen von Aloe mit wässeriger Schwefelsäure (1 Thl. Schwefelsäure, 14 Thle. Wasser und 7 Thle. Aloe) wird die der Cumar-

---

[1]) Journ. de pharm. et chim. [3] Bd. 10, S. 167 u. S. 241. — [2]) Mulder: Journ. für prakt. Chem. Bd. 48, S. 14. — [3]) Schunck: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 39, S. 1; Bd. 55, S. 234. Mulder: Ebend. Bd. 72, S. 286. Finckh: Ebend. Bd. 134, S. 236.

Digitized by Google

säure isomere Paracumarsäure [1]) $C_{18}H_8O_6$ (von 1000 Thln. Aloe nahe 10 Thle. Säure) erhalten; die nach dem Erkalten durch Absetzen geklärte Flüssigkeit wird wiederholt mit Aether geschüttelt, das Filtrat wird abgedampft und der Rückstand aus schwachem Weingeist oder Wasser umkrystallisirt. Die Säure krystallisirt in farblosen und fast geschmacklosen Nadeln, ist wenig in kaltem, leichter in siedendem Wasser löslich, am leichtesten in warmem Alkohol oder Aether, und schmilzt bei 180°. Das Ammoniumsalz, $NH_4O . C_{18}H_7O_5$, krystallisirt in Tafeln; das Kadmiumsalz, $CdO . C_{18}H_7O_5 + 3HO$, in Nadeln; das Kupfersalz, $CuO . C_{18}H_7O_5 + 6HO$, bildet schwerlösliche grünlichblaue Nadeln; das Silbersalz, $AgO . C_{18}H_7O_5$, ist ein weisser voluminöser Niederschlag.

Die Paracumarsäure wird in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid braun gefärbt; sie reducirt die alkalische Kupferlösung und Silbersalz nicht; beim Kochen mit Salpetersäure giebt sie Pikrinsäure, beim Schmelzen mit Kalihydrat Paraoxybenzoesäure [2]).

Beim Kochen von Aloe mit Natronlauge wird auch Paracumarsäure erhalten.

Aloe giebt beim Schmelzen mit Kalihydrat Oxalsäure, Paraoxybenzoesäure und Orcin (von 100 Thln. Aloe 6,8 Paraoxybenzoesäure und 1,0 bis 1,1 Orcin).

Bei der trocknen Destillation von Aloe mit $^1/_2$ Thl. Kalk bildet sich neben saurem Wasser ein leichtes Oel, welches Robiquet [3]) rectificirt als Aloisol bezeichnet. Es ist ein farbloses oder gelbliches Oel von durchdringendem Geruch, von 0,87 specif. Gewicht, löslich in Alkohol und Aether, bei 130° siedend. Es verhält sich wie ein Aldehyd, verbindet sich mit trocknem Ammoniakgas zu einem öligen Körper, oxydirt sich leicht an der Luft und bildet Aloisinsäure, eine dicke braunrothe Flüssigkeit, die bei 250° unter Zersetzung siedet und sich mit Basen verbindet.

Aloisol scheidet aus Silbersalzen einen Silberspiegel ab. Mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäure erhitzt giebt es Kohlensäure und Bittermandelöl. Nach Rembold [4]) ist das Aloisol von Robiquet ein Gemenge von Aceton, einem Kohlenwasserstoff und etwas Xylylalkohol, $C_{16}H_{10}O_2$.

Aloe wird hauptsächlich ihrer purgirenden Eigenschaften wegen in der Medicin angewendet; das wässerige Extract (*Extr. aloes*), wie die weingeistige Lösung (*Tinctura aloes*), sind officinell; viele Magenmittel, auch viele Geheimmittel enthalten Aloe. Aloelösungen selbst, wie die durch Erhitzen von Aloe mit Salpetersäure erhaltenen Nitrosäuren, unreine Chrysamminsäure, sind als Natronsalz zum Färben von Wolle benutzt.

---

[1]) Hlasiwetz: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 136, S. 31. — [2]) Ebendaselbst Bd. 134, S. 287. — [3]) Journ. de pharm. [3] Bd. 10, S. 167 u. 241. — [4]) Chem. Centralblatt 1866, S. 408.

Digitized by Google

Myrrhengummi.

Myrrhe. *Gummi s. Resina myrrhae.* Dieses Harz stammt von *Balsamodendron myrrha*, einem in Arabien und Abyssinien einheimischen Baum. Es besteht aus einzelnen unregelmässigen dunkeln oder rothbraunen, leicht zerbrechlichen durchscheinenden Stücken, die sich schwierig zu einem feinen Pulver zerreiben lassen. Myrrhengummi riecht eigenthümlich balsamisch und schmeckt gewürzhaft bitter; es enthält ätherisches Oel, Harz und Gummi, meistens noch Rindenstückchen und andere fremde Beimengungen. In 100 Thln. Myrrhe sind enthalten: etwa 2 Thle. ätherisches Oel, 23 bis über 40 Thle. Harz und 40 bis über 50 Thle. Gummi.

Das durch Destillation mit Wasser erhaltene ätherische sauerstoffhaltende Oel ist grünlich, ziemlich dickflüssig, es hat den Geruch der Myrrhe und fängt bei 266° an zu sieden. Das Oel polarisirt nach links und verharzt leicht [1]).

Wird die alkoholische Lösung der Myrrhe mit Wasser destillirt, so wird ein dickflüssiges gelbliches Oel erhalten, das Myrrhol, welches in Alkohol und Aether löslich ist und sich an der Luft schnell braun färbt.

Mit Wasser bildet das Myrrheharz eine emulsionsartige Flüssigkeit; Alkohol löst das Harz unter Zurücklassung von Gummi mit gelber Farbe, aus welcher Lösung Wasser ein bläulich-weisses Harz fällt. Wird die alkoholische Lösung concentrirt, so scheidet sich beim Erkalten ein weiches in Aether lösliches Harz ab; die davon abgegossene Lösung giebt beim Eindampfen ein rothbraunes, sprödes, neutrales Harz, Myrrhin genannt; es riecht und schmeckt schwach nach Myrrhe; es ist löslich in Alkohol und Aether und schmilzt etwas über 90°; stärker erhitzt entzündet es sich. Wenn es längere Zeit auf 168° erhitzt wird, so destillirt eine saure Flüssigkeit und es bleibt ein braunes sprödes Harz, das in Alkohol und Aether löslich ist und die Eigenschaft einer Harzsäure hat, daher Myrrhinsäure genannt ist; dieses Harz färbt Salpetersäure in der Kälte violett und löst sich in Schwefelsäure mit braunrother Farbe.

Myrrhe bläht sich beim Erhitzen auf, ohne zu schmelzen; stärker erhitzt verbrennt sie. Salpetersäure färbt das Harz selbst schwarzbraun; den alkoholischen Auszug violett. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich Protocatechusäure und Brenzcatechin.

Das Myrrhengummi ist seit den ältesten Zeiten bekannt und findet sich schon im alten Testamente erwähnt. Es wird in der Medicin zuweilen innerlich verwendet, hauptsächlich äusserlich besonders zu Zahntincturen, Zahnpulver u. dgl., auch wohl als Heilmittel für Wunden.

---

[1]) Gladstone, Journ. of Chem. Society, Bd. 17, S. 11.

Digitized by Google

Ammoniakgummi.

Ammoniakharz. *Gummi ammoniacum.* Das Persische Ammoniakgummi, der eingetrocknete Milchsaft von *Dorema Aucheri Bois*, einer in Westpersien einheimischen Doldenpflanze. Es kommt in milchweissen oder gelblichen Körnern, oder in grösseren gelben oder bräunlichen Massen, und in Kuchen vor; es ist in der Kälte hart und spröde, bei mittlerer Temperatur klebend und weich; es riecht eigenthümlich unangenehm, schmeckt süsslich, später kratzend; sein specifisches Gewicht ist 1,207; es wird beim schwachen Erwärmen sehr weich, schmilzt aber nicht vollständig.

Das Ammoniakgummi ist ein Gemenge von wenig ätherischem Oel mit Gummi und Harz (in 100 Thln. 23 Gummi, 70 bis 72 Harz, 4 bis 7 Thle. Oel), Wasser und Unreinigkeit; beim Destilliren mit Wasser geht ein farbloses, stark riechendes Oel über. Beim Zusammenreiben mit Wasser löst sich das Gummi auf, während das Harz in der Flüssigkeit suspendirt bleibt und daher eine milchige Flüssigkeit bildet. Alkohol löst das Harz unter Zurücklassung von Gummi; beim Verdampfen des Alkohols bleibt ein röthliches Harz zurück, welches durch Aether nur theilweise gelöst wird.

Afrikanisches Ammoniakgummi durch Eintrocknen des Milchsaftes von *Ferula tingitana* erhalten, einer in Nordafrika einheimischen Umbellifere, bildet hellbräunliche Massen, die beim Erwärmen nicht unangenehm etwas benzoëartig riechen, es schmeckt etwas scharf, nicht bitter.

Das Ammoniakgummi wird hauptsächlich in der Medicin innerlich benutzt; als Ammoniakmilch *Lac ammoniaci* wird die durch Zerreiben des Harzes mit Wasser erhaltene milchige Flüssigkeit bezeichnet. Ammoniakgummi zu einer Lösung von Hausenblase in schwachem Spiritus und einer Lösung von Mastix in Alkohol gemengt [1]) giebt eine zum Kitten von Porzellan und Glas häufig angewendete Masse, als Diamantleim bezeichnet, weil es im Orient angewendet wird, Glasflüsse oder Edelsteine auf Trinkgeschirre zu kitten.

Galbanumgummi.

Mutterharz [2]). *Gummi Galbanum.* Ueber die Abstammung und Gewinnuug dieses Harzes sind die Angaben ganz unsicher; nach den neueren

---

[1]) 1 Thl. Hausenblase in 2 Thln. Branntwein gelöst, mit $1/4$ Ammoniakgummi gemengt, und mit einer Lösung von $1/2$ Mastix in 4 Thln. Alkohol; oder eine Mischung von 1 Thl. in schwachem Weingeist aufgequollener Hausenblase mit einer Lösung von $1/8$ Ammoniakgummi und $1/8$ Galbanum in schwachem Spiritus gemengt.

[2]) Mössmer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 119, S. 257.

Digitized by Google

Berichten wird die in Persien einheimische *Ferula erubescens* als Stammpflanze betrachtet; nach anderen Angaben ist es *Opoïdia galbanifera*, nach anderen *Bubon gummiferum L.* Das Galbanum ist der nach dem freiwilligen Ausfliessen eingetrocknete Milchsaft. Es kommt im Handel persisches, gewöhnlicher levantisches Galbanum vor; es bildet gelbliche oder bräunliche, etwas durchscheinende Körner oder grössere Massen; es ist wenn frisch und nicht eingetrocknet, weich und klebend, allmälig wird es spröder, es riecht durchdringend eigenthümlich und schmeckt scharf und unangenehm. Das Mutterharz ist ein Gemenge von ätherischem Oel mit Gummi, Harzen und fremden Stoffen (3,5 bis 6 Proc. Oel, Holz u. dergl., 20 bis 24 Gummi und etwa 66 Harz). Bei der Destillation mit Wasser wird ein farbloses Oel $C_{20}H_{16}$ erhalten, von 0,83 specif. Gew.; das Oel polarisirt nach rechts und siedet bei 160°; mit Salzsäure bildet es eine krystallinische Verbindung.

Das nach dem Auskochen mit Wasser zurückbleibende Harz, durch Auflösen in Kalkmilch und Fällen mit Säure gereinigt, giebt ein hellgelbes Harz von der Zusammensetzung $C_{40}H_{26}O_8$. Mit alkoholischer Salzsäure auf 100° erhitzt giebt dieses Harz Umbelliferon (s. unten). Bei der trocknen Destillation des Harzes bildet sich etwas saures Wasser und ein grünblaues Oel, welches fast ganz zu krystallinischem Umbelliferon erstarrt, während das beigemengte Oel nach der Rectification schön blau ist, sich in Alkohol löst und bei 289° siedet; es ist in Alkalien unlöslich; mit Natrium erhitzt giebt es ein farbloses, bei 254° siedendes Oel $C_{40}H_{30}$; mit wasserfreier Phosphorsäure entsteht ein gelbliches, bei 250° siedendes Oel $C_{80}H_{58}O_2$.

Das gereinigte Galbanumharz giebt beim Kochen mit Salpetersäure Oxypikrinsäure, zuweilen auch daneben Oxalsäure; beim Schmelzen mit Kalihydrat Resorcin (s. unten) neben Oxalsäure, flüchtigen und fetten Säuren.

Umbelliferon.

Ein indifferenter Körper, der sich in dem Alkoholextract der Seidelbastrinde (von *Daphne Mezereum*) findet, und als Zersetzungsproduct verschiedener Umbelliferenharze erhalten wird. Zusammensetzung $C_{12}H_4O_4$ nach Zwenger und Sommer; $C_{18}H_6O_6$ nach Hlasiwetz und Grabowsky, danach polymer mit Chinon, in seinen Eigenschaften aber wesentlich verschieden.

Umbelliferon bildet sich bei der trockenen Destillation von Galbanum, Asa foetida, Sagapenum und anderen Harzen, nicht aus Ammoniakgummi.

Es bildet farblose seideglänzende, geschmack- und geruchlose Nadeln, die sich leicht in siedendem Wasser, in Alkohol, Aether und Chloroform lösen; die wässerige Lösung ist bei durchfallendem Lichte farblos, bei reflectirtem Lichte blau fluorescirend.

Digitized by Google

Umbelliferon wird durch trockene Destillation der verschiedenen Harze oder Extracte, am besten aus dem in Alkohol löslichen Theil des Galbanumgummi erhalten; aus dem Destillat davon scheidet es sich krystallinisch ab; durch Abpressen und Umkrystallisiren wird es gereinigt. Die Ausbeute ist um so reichlicher, bei je höherer Temperatur das Harz destillirt wird.

Das Umbelliferon zeigt nach dem Erwärmen einen gewürzhaften dem Cumarin ähnlichen Geruch, es schmilzt bei 240°, sublimirt aber schon vor dem Schmelzen und verflüchtigt sich vollständig ohne Rückstand. Chlor zersetzt Umbelliferon in wässeriger Lösung; Brom bildet in der weingeistigen Lösung weisses Bromumbelliferon $C_{18}H_3Br_3O_6$, welches in Wasser nicht löslich, in Alkohol löslich ist.

Starke Jodwasserstoffsäure verwandelt Umbelliferon in eine harzartige dunkelbraune Substanz, welche in ammoniakhaltendem Alkohol mit blutrother Farbe sich löst.

Umbelliferon löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung, Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure. Es reducirt Gold- und Silbersalze.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich Resorcin (s. unten) und Kohlensäure unter Entwickelung von Wasserstoff. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine schwach alkalische Lösung von Umbelliferon bildet sich Umbellsäure $C_{18}H_{10}O_8$, eine krystallisirbar nicht flüchtige Säure, welche alkalische Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung reducirt, in alkalischer Lösung an der Luft sich oxydirt, und deren Baryt- und Kalksalz $BaO.C_{18}H_9O_7$, $CaO.C_{18}H_9O_7$, leicht lösliche amorphe Massen sind.

Umbelliferon wird nur durch Bleiessig gefällt; der weisse Niederschlag zersetzt sich beim Auswaschen [1]).

Resorcin.

Das Resorcin [2]), ein dem Orcin homologer Körper hat die Formel $C_{12}H_6O_4$, isomer mit Brenzcatechin und Hydrochinon, bildet sich auch beim Schmelzen von Galbanum, Ammoniakgummi oder Asa foetida, sowie von Parajodphenol oder Monochlorbenzolsulfosäure mit Kalihydrat. Es krystallisirt in farblosen Tafeln oder rhombischen Prismen, die sich in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösen, in Schwefelkohlenstoff und Chloroform unlöslich sind. Das Resorcin schmilzt bei 99° und siedet bei 271°, sublimirt aber schon bei 100°. Es färbt sich an der Luft bei Gegenwart von Ammoniak zuerst roth, dann bräunlich; durch Eisenchlorid wird es schwärzlich violett; es reducirt ammoniakalische Silber-

---

[1]) Sommer und Zwenger, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 115. S. 15. Mössmer, Ebend. Bd. 119, S. 260. Hlasiwetz u. Grabowsky, Ebend. Bd. 139, S. 99. — [2]) Hlasiwetz u. Barth, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 130. S. 354. Malin, Ebendas. Bd. 138, S. 76. Körner, Compt. rend. Bd. 63, S. 564; Oppenheim und Vogt: Ber. deutsch. chem. Ges. 1868, S. 163.

Digitized by Google

lösung leicht und giebt mit Bromwasser versetzt Tribromresorcin $C_{12}H_3Br_3O_4$. Bei Einwirkung von Salpetersäuredämpfen bildet sich eine harzige amorphe dunkelrothe braune Masse.

Resorcin verbindet sich mit Schwefelsäure zu einer krystallinischen sauren leicht zerfliesslichen Verbindung, $C_{12}H_6O_4 + 8(SO_3 . HO)$. Mit schwefelsaurem Chinin giebt es ein in Nadeln krystallisirendes Salz, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . C_{12}H_6O_4 . S_2O_6 + 3HO$. Die Lösung von Resorcin in Aether giebt mit trocknem Ammoniakgas farblose Krystalle von Resorcin-Ammoniak $C_{12}H_6O_4 . NH_3$, welche sich an der Luft bald grün, später indigblau färben, wobei ein dem Orceïn ähnlicher Farbstoff entsteht. Chloracetyl und Chlorbenzoyl bilden mit Resorcin krystallinische Producte Acetylresorcin $C_{12}H_4(C_4H_3O_2)_2O_4$, und Benzoylresorcin: $C_{12}H_4(C_{14}H_5O_2)_2O_4$. Succinylchlorid bildet einen amorphen harzartigen Körper.

Asa-foetida-Gummi.

Stinkasant. Teufelsdreck[1]). *Gummi asae foetidae.* Dieses Gummiharz stammt von der in Persien einheimischen *Ferula Asa foetida*, vielleicht auch von anderen Ferulaarten; es ist der durch Einschnitte in die Wurzel erhaltene und eingetrocknete Milchsaft.

Es kommt reiner in einzelnen Körnern oder Stücken (*A. f. in granis s. lacrymis*), häufiger in grösseren Massen (*A. f. in massis*) vor. Eine geringere Sorte ist der steinige Stinkasant (*A. f. petraeum*), vielleicht ein künstliches Gemenge.

Das Asa foetida bildet einzelne innen weisse, aussen röthliche oder gelbliche Stücke mit wachsglänzendem Bruch; die frische Bruchfläche ist weiss, färbt sich an der Luft aber schnell röthlich. Das Harz ist unter 0° spröde, bei gewöhnlicher Temperatur hat es Wachsconsistenz, in der Hand wird es weich und schmilzt bei höherer Temperatur. Es hat einen starken unangenehmen in der Wärme knoblauchartigen Geruch, und schmeckt bitter und scharf.

Das Stinkasant ist ein Gemenge von verschiedenen Harzen mit Gummi, mit ätherischem Oel und organischen und unorganischen Salzen; es enthält etwa 4 ätherisches Oel, 49 Harz, 26 Gummi, 10 kohlensauren und schwefelsauren Kalk mit etwas Thonerde und Eisenoxyd, 6 Wasser, 5 Holz, Sand etc. Mit Wasser zerrieben bildet es durch Vertheilung des Harzes eine emulsionsartige Gummilösung; beim Lösen in Weingeist bleibt das Gummi zurück; die weingeistige Lösung hinterlässt beim Verdampfen ein hellgelbliches, an der Luft sich roth färbendes geruchloses, auch in Aether lösliches Harz, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{40}H_{26}O_{10}$ entspricht (Johnston); es färbt sich an der Luft violett,

---

[1]) Brandes, Repert. Bd. 7, S. 1. Trommsdorff, Dessen N. Journ. Bd. 2, S. 137. Johnston, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 16, S. 511.

Digitized by Google

löst sich in Schwefelsäurehydrat mit grüner Farbe und wird durch trockne Destillation zersetzt, wobei aus dem Destillat Umbelliferon krystallisirt.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat[1]) wird das Harz zersetzt, es bilden sich neben flüchtigen Fettsäuren Resorcin und Protocatechusäure. Die letztere entsteht hier durch Zersetzung einer in dem Harz fertig gebildeten Säure der Ferulasäure. Diese Säure, $C_{20}H_{10}O_8$, wird aus der alkoholischen Lösung des Harzes durch alkoholische Bleizuckerlösung gefällt; der mit Alkohol ausgewaschene Niederschlag wird mit Schwefelsäure zersetzt, und das Filtrat verdampft; die beim Abdampfen krystallisirte Säure wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol und dann aus Wasser gereinigt.

Ferulasäure krystallisirt in farblosen und geschmacklosen, sauer reagirenden Nadeln, sie löst sich in siedendem Wasser, leicht schon in kaltem Alkohol, weniger leicht in Aether; sie schmilzt bei 154°; bei der trocknen Destillation wird sie zersetzt; beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich Protocatechusäure ($C_{14}H_6O_8$) und etwas Oxalsäure.

Die Ferulasäure löst sich mit gelber Farbe in wässerigen Alkalien. Das Kalisalz, $2KO.C_{20}H_8O_6$, ist gelb, zerfliesslich, schwerlöslich in Alkohol.

Das saure Ammoniumsalz, $NH_4O.C_{20}H_9O_7 + 2HO$, bildet blätterige Krystalle, welche bei 100° etwas Ammoniak verlieren. Das durch Fällung erhaltene Silbersalz, $AgO.C_{20}H_9O_7$, ist citrongelb, färbt sich am Licht rasch dunkler.

Die wässerige Lösung der Säure wird durch Bleizucker und Eisenchlorid gefällt.

Das durch Destillation von Asa foetida mit Wasser erhaltene ätherische Oel[2]) (3 bis 5 Proc. des Harzes), welches den Geruch des Gummiharzes bedingt, ist hellgelb, dünnflüssig, von penetrantem, festhaftendem Knoblauchgeruch; es ist ein Gemenge von $C_{12}H_{11}S$ und $C_{12}H_{11}S_2$; das in diesen Oelen enthaltene mit dem Allyl (C_6H_5) homologe Radical $C_{12}H_{11}$ ist mit dem Caproyl isomer oder vielleicht identisch. Das ätherische Oel löst sich in etwa 2000 Thln. Wasser, in Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Es beginnt bei 135° zu sieden, zersetzt sich aber dabei zum Theil. Das Oel wird von Metalloxyden und ihren Salzen leicht zersetzt unter Bildung von Schwefelmetall. In alkoholischer Lösung mit Quecksilberchlorid versetzt giebt es einen weissen Niederschlag, der später durch Bildung von Schwefelquecksilber grau wird; wird der weisse Niederschlag mit Alkohol gekocht, so bleibt ein Theil ungelöst, während aus dem heissen Filtrat beim Erkalten eine in Wasser unlösliche Verbindung sich in weissen seidenglänzenden Krystallen abscheidet, deren Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_{11}S_2.5HgS + C_{12}H_{11}Cl_2.HgCl$ entspricht.

---

[1]) Hlasiwetz und Barth, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 138, S. 61. — [2]) Hlasiwetz, Annal. d. Chem u. Pharm. Bd. 71, S. 23.

Digitized by Google

Mit Platinchlorid giebt die weingeistige Lösung des Oels je nach Temperatur, Concentration und Dauer der Einwirkung gelbe oder braune Niederschläge, Gemenge von Platinsulfür und Platinsulfid mit zwei Verbindungen, dem Sulfid $C_{12}H_{11}S_2 . PtS_2$, und dem Chlorid $C_{12}H_{11}Cl_2 . PtCl_2$.

Durch Oxydationsmittel werden aus dem Asa-foetida-Oel verschiedene Säuren erhalten, besonders Oxalsäure neben Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Valeriansäure.

Asa foetida wird als Arzneimittel angewendet, und spielte namentlich früher eine noch wichtigere Rolle im Arzneischatz bei nervösen Leiden; im Orient wird es in sehr geringen Dosen zum Würzen der Speisen statt Knoblauch benutzt.

Kautschuk.

Caoutschuk. Federharz, *Gummi elasticum*, eine in den Milchsäften verschiedener Pflanzen enthaltene harzartige Substanz, welche früher hauptsächlich von Südamerika (aus dem Milchsaft von *Siphonia elastica*, *S. Cahuchuc*, *Hevea Cautchuc*, *Jatropha* u. a. m.) eingeführt wurde, jetzt vielfach aus Ostindien (von *Ficus elastica*, *F. indica*, *F. religiosa* u. a. m.) kommt, und von Westindien (von *Artocarpus incisa* und *A. integrifolia*). Der Milchsaft der Papaveraceen und der Euphorbiaceen enthält auch eine kautschukähnliche Substanz.

Das Kautschuk wird hauptsächlich in Brasilien, besonders in Para und in Ostindien in Assam gesammelt. Der aus den Einschnitten in die Pflanzen hervortretende Kautschukmilchsaft, welcher zuweilen unmittelbar in Flaschen aufgefangen und luftdicht verschlossen als rahmähnliche weisse Flüssigkeit nach Europa kommt, ist dick, gelblich, riecht säuerlich oder faulig und hat ein specif. Gewicht von 1,01; er enthält neben Wasser, Kautschuk (etwa 30 Proc.), Pflanzeneiweiss, Wachs und verschiedene Säuren; er geht an der Luft schnell in Fäulniss über, mit etwas Ammoniak versetzt zersetzt er sich weniger leicht. Meistens wird der Milchsaft bei dem Ausfliessen sogleich auf meistens flaschenartig geformte Thonmassen gebracht und hier getrocknet; durch wiederholtes Aufstreichen bekommt man den Ueberzug von beliebiger Dicke; ist die Masse getrocknet, so wird der Thon durch Aufweichen oder Zerbrechen entfernt und man erhält je nach der Form des Thons das Kautschuk in Flaschen oder Beuteln, zuweilen in Platten, auch wohl in Form von Thieren u. dergl.

Das gewöhnliche rohe Kautschuk ist braun oder schwarz, weil es meistens im Rauch getrocknet ist, es ist auf der Schnittfläche zuweilen weiss (Speckgummi), von 0,945 specif. Gewicht; es leitet nicht Wärme und Elektricität, ist bei gewöhnlicher Temperatur weich und dehnbar, auf ganz reinen und frischen Schnittflächen klebend; bei 0^0 ist es hart, viel weniger dehnbar und nicht elastisch, erst bei etwa 40^0 erlangt es dann die Weichheit und Elasticität wieder. Das gewöhnliche Kautschuk ist nicht rein, es enthält oft fremde Substanzen, selbst Pflanzenreste u.

Digitized by Google

dergl. beigemengt; um es zu reinigen, wird es im Grossen mittelst Maschinen in kleine Stückchen zerrissen, dann unter Wasser geknetet und unter Pressen zu grösseren Kuchen zusammengepresst, welche danach in dünne Tafeln oder Bänder geschnitten werden.

Aus dem frischen Milchsaft lassen sich durch wiederholtes Schütteln mit Wasser und Abnehmen des rahmartigen Kautschuks die fremden Substanzen ziemlich vollständig entfernen; durch Trocknen des abgeschiedenen Rahms in dünnen Schichten auf einer porösen Thonplatte wird das reine Kautschukharz als eine farblose durchsichtige Masse von 0,925 specif. Gewicht erhalten. Um das rohe Kautschuk zu reinigen, löst man es nach dem Trocknen in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, versetzt die Lösung mit $^1/_{16}$ absolutem Alkohol und giesst die flüssiger gewordene Lösung nach dem Absetzen in ihr doppeltes Volum Alkohol, wobei sich reines Kautschuk abscheidet; durch wiederholtes Lösen und Fällen wird es vollends gereinigt.

Das reine Kautschuk ist weiss, im Wesentlichen ein Gemenge von verschiedenen Kohlenwasserstoffen mit wenig fremden Bestandtheilen; es enthält eine geringe Menge von ätherischem Oel, welchem das Harz seinen Geruch verdankt, geringe Menge wachsähnlicher Substanz, Spuren stickstoffhaltender Substanz (Casein), in Wasser und Alkohol löslicher Stoffe [1]). Das Gemenge der Kohlenwasserstoffe enthält auf 8 Aeq. Kohlenstoff 7 Aeq. Wasserstoff.

Kautschuk quillt in Wasser auf, ohne sich im Geringsten zu lösen; in heissem Wasser wird es besonders weich und dehnbar, ohne sich sonst zu verändern. Um Kautschuk zu lösen, wendet man Aether, leichtes Steinkohlentheeröl, Benzol, Steinöl und ähnliche Oele, Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder reines Terpentinöl an. Die so erhaltene Flüssigkeit ist aber nicht eine vollständige Lösung; indem ein Theil des Harzes sich löst, schwillt ein anderer Bestandtheil nur kleisterartig auf und bleibt in der Lösung vertheilt; man kann die eigentliche Lösung von dem ungelösten und unlöslichen Bestandtheil trennen, wenn man die Masse zu wiederholten Malen mit einer grösseren Menge Lösungsmittel übergiesst, ohne umzurühren, und dann das Aufgelöste von dem Ungelösten trennt. Von gewöhnlichem Kautschuk lösen sich 30 bis 70 Proc.; verschiedene Lösungsmittel zeigen sich verschieden, Aether löst mehr als Terpentinöl; auch die verschiedenen Kautschuksorten verhalten sich sehr verschieden, es kommen zuweilen Kautschuksorten vor, welche selbst in Schwefelkohlenstoff kaum löslich sind; zuweilen ist die Gegenwart von Feuchtigkeit die Ursache und es sollte daher Kautschuk wie das Lösungsmittel immer gut getrocknet sein. Das beste Lösungsmittel ist ein Gemenge von 100 Thln.

---

[1]) In dem Kautshuck von Gabon, an der Westküste von Afrika, findet sich ein flüchtiger krystallisirbarer Körper, der Dambonit, $C_8H_8O_6$, der mit Jodwasserstoff erhitzt in Jodmethyl und Dambose $C_6H_6O_6$ zerfällt; der letztere Körper ist ein krystallisirbarer, er verhält sich wie ein Alkohol (Girard: Compt. rend. Bd. 67, S. 820).

Digitized by Google

Schwefelkohlenstoff mit 6 bis 8 Thln. absolutem Alkohol; ein besonders wirksames Lösungsmittel ist auch das Kautschuköl (s. unten). Aetherische Oele lösen Kautschuk auch, sie müssen aber ganz frei von Harz und Feuchtigkeit sein; fette Oele lösen nur in der Hitze geringe Mengen. Es löst sich auch in schmelzendem Naphtalin.

Ein dünnes Kautschukblättchen erscheint unter dem Mikroskop erfüllt mit kleinen unregelmässigen Poren, die zum Theil mit einander communiciren; indem diese Poren sich voll Flüssigkeit saugen, dehnen sie sich aus und bewirken eine Volumvergrösserung des Kautschuks. In Wasser gelegt absorbirt Kautschuk über 20 Proc. seines Gewichts, sein Volum nimmt um 15 Proc. zu, in Alkohol um 9 Proc. Gase gehen durch Kautschukmembranen mit verschiedener Leichtigkeit hindurch; Graham[1]) fand, dass gleiche Volumina folgender Gase in beistehenden Zeiten durch die Membran dialysiren:

Kohlensäure . . .	1,0	Atmosph. Luft .	11,8
Wasserstoff . . .	2,4	Kohlenoxyd . .	12,2
Sauerstoff	5,3	Stickstoff . . .	13,6
Sumpfgas	6,3		

Demnach geht z. B. Sauerstoff viel schneller durch diese Membran als Stickstoff; bei der Dialyse von atmosphärischer Luft enthält daher die durchgehende Luft nahe 42 Thle. Sauerstoff auf 58 Thle. Stickstoff. Diese Erscheinung rührt nach Graham nicht von der Porosität des Kautschuks her, sondern davon, dass die Gase von der Oberfläche des Kautschuks angezogen werden, dadurch sich verflüssigen, als Flüssigkeit durch die Wand hindurchdringen und dann auf der anderen Seite wieder gasförmig werden.

Kautschuk nimmt an feuchter Luft besonders unter Einfluss von Licht allmälig Sauerstoff[2]) auf; es bildet sich eine in Alkohol und Holzgeist lösliche schellackähnliche Substanz (nahe 12 Proc. von Kautschuk), die auf etwa 64 bis 67 Kohlenstoff, 8,5 bis 9 Wasserstoff und 27,6 bis 24 Proc. Sauerstoff enthält.

Beim Erwärmen wird Kautschuk weicher und dehnbarer, bei etwa 120° fängt es an zu schmelzen, es bleibt dann auch nach dem Erkalten schmierig, nach Jahren soll es wieder hart werden; über 200° zersetzt es sich und geht in eine schmierige und nicht mehr trocknende Masse über; diese giebt mit dem halben Gewicht zu Staub zerfallenen Kalk gemischt einen nicht hart werdenden Kitt, der benutzt wird, Gläser mit Glasplatten luftdicht zu verschliessen, und sie doch leicht öffnen zu können. Stärker erhitzt brennt Kautschuk mit heller Flamme.

Bei der trocknen Destillation von Kautschuk gehen zuerst Wasser und

[1]) Graham, Annal. d. Chem. u. Pharm. Supplementbd. 5, S. 1. Chem. Centralbl. 1866, S. 1017. Vergl. Payen, Compt. rend. Bd. 63, S. 533; Chem. Centralbl. 1867, S. 93.

[2]) Spiller, Journ. f. prakt. Chem. Bd. 94, S. 502. Miller, Ebendaselbst Bd. 97, S. 380.

Digitized by Google

wässerige Producte und etwas flüchtiges ätherisches Oel über, später kommen mehr dickflüssige gelbe, braune und schwarze Oele, je nach der Höhe der Temperatur (s. unter Kautschuköl S. 383).

Verdünnte Säuren wirken nicht verändernd auf Kautschuk ein; Schwefelsäurehydrat wirkt langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen zersetzend ein. Starke Salpetersäure zersetzt es leicht unter Entwickelung von Stickoxyd; beim Erwärmen mit Salpetersäuredampf entzündet es sich leicht. Auch salpetrigsaures Gas zerstört Kautschuk rasch. Chlorgas wirkt wenig darauf ein. Wenn aber in eine Lösung von Kautschuk in Benzol, in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform Chlorgas geleitet wird, so bildet sich eine hellgelbe Lösung, die mit Alkohol versetzt und ausgewaschen eine weisse leichte Masse giebt, welche nach Einmengung von pulverigen Farbstoffen als Surrogat für Elfenbein, Ebenholz, Horn u. dergl. benutzt werden kann. Selbst concentrirte kaustische Alkalien lösen Kautschuk nicht. In starkem wässerigen Ammoniak soll Kautschuk aufquellen und dann sich lösen.

Schwefel oder Schwefelverbindungen, stärker mit Kautschuk erhitzt, wirken in eigenthümlicher Weise auf Kautschuk verändernd ein; das Kautschuk nimmt hierbei bis 10 bis 15 Proc. Schwefel auf und bildet sogenanntes vulkanisirtes Kautschuk oder geschwefeltes Gummielasticum. Das vulkanisirte Kautschuk zeichnet sich vor gewöhnlichem Kautschuk durch seine grössere Elasticität aus und dadurch, dass es diese Elasticität bei der niedrigsten Temperatur auch bei — 20° noch behält, und dass es andererseits auch bei 100° nicht weicher wird, und dass es durch Druck oder Spannung sein Volum und Form weniger leicht bleibend verändert, als gewöhnliches Kautschuk. Wenn man es in Wasser bringt, absorbirt es etwa nur 4 Proc., während gewöhnliches Kautschuk über 20 Proc. aufnimmt.

Zum Vulkanisiren wird Kautschuk mit 6 bis 12 Proc. Schwefelblumen durch Kneten gut gemischt und dann damit auf 120° bis 160° erhitzt. Es verbindet sich nur ein Theil des Schwefels mit dem Kautschuk (etwa 1 bis 2 Proc.), das übrige bleibt dem Kautschuk namentlich auf der Oberfläche mechanisch beigemengt und macht, dass es grau aussieht und abfärbt.

Die frischen Schnittflächen von vulkanisirtem Kautschuk kleben nicht; sie lassen sich daher durch Druck nicht vereinigen, wie bei gewöhnlichem Kautschuk.

Statt mit Schwefel erhitzt man das Kautschuk mit Schwefelverbindungen, künstlich dargestelltem Schwefelblei oder mit Antimonkermes. Oder man erhitzt das Kautschuk in einer Lösung von Calciumpolysulfuret von 25° B. auf 140°. Bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich das Kautschuk leicht schwefeln durch eine Mischung von 40 Schwefelkohlenstoff mit 1 Halbchlorschwefel, in welche man die fertigen Kautschukgegenstände, je nach der Dicke der Platten, eine halbe bis etwa zwei Minuten

Digitized by Google

lang eintaucht, worauf sie in lauwarmem Wasser und mit schwacher alkalischer Lauge abgespült und dann getrocknet werden.

Das auf diese letztere Weise vulkanisirte Kautschuk enthält nicht überschüssigen Schwefel und ist daher schwarz, nicht grau. Der überschüssige Schwefel des grauen Kautschuks lässt sich wenigstens oberflächlich durch Kochen mit Kalilauge entziehen.

Aether, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und Benzol machen das vulkanisirte Kautschuk aufschwellen, lösen aber nur das beigemengte unveränderte Kautschuk und etwa den überschüssigen nicht gebundenen Schwefel, nicht aber das geschwefelte Kautschuk.

Da die Lösungsmittel nicht auf vulkanisirtes Kautschuk wirken, so lassen sich die Flächen desselben nicht leicht zusammenkleben; am besten wirkt hier eine Lösung von gewöhnlichem schwarzem Kautschuk in Schwefelkohlenstoff.

Das vulkanisirte Kautschuk wird, für sich stark erhitzt, zersetzt, es bilden sich schwefelhaltende Producte.

Die freien Schwefel enthaltenden vulkanisirten Kautschukröhren werden meistens mit der Zeit hart und spröde; in Berührung mit Metallen, Kupfer, Silber u. dergl. veranlassen sie die Bildung von Schwefelmetallen. Um diese Uebelstände zu vermeiden, kann man dem vulkanisirten Kautschuk durch Kochen mit Kali- oder Natronlauge den freien Schwefel entziehen; sie verlieren dabei ihre graue Farbe.

Dem vulkanisirten Kautschuk werden oft noch fremde Substanzen beigemengt: Zinkweiss, Bleiweiss, Magnesia, zum Theil nur um sein Gewicht zu vermehren, zum Theil zum Färben.

Wenn Kautschuk mit überschüssigem Schwefel längere Zeit erhitzt wird, so bildet es harte politurfähige Massen, das „gehärtete Kautschuk“, *Cautschuc durci*, das statt Elfenbein und Ebenholz, zu Ketten, Kämmen, Knöpfen u. s. w. vielfach verwendet wird. Dieses Kautschuk wird beim Reiben sehr stark elektrisch; es quillt selbst beim Erwärmen in Schwefelkohlenstoff wenig auf. Gegen alle Lösungsmittel verhält sich gehärtetes Kautschuk noch indifferenter als vulkanisirtes Kautschuk.

Kautschuköl, Kautschucin. Das durch vorsichtige trockne Destillation von Kautschuk erhaltene Oel ist ein Gemenge verschiedener flüchtiger Kohlenwasserstoffe mit nicht flüchtigen Körpern. Die flüchtigste der Verbindungen, die schon etwas über 0^0 siedet und bei -4^0 $= 0{,}63$ specif. Gewicht hat, ist wahrscheinlich Tetrylen, C_8H_8. Ein isomeres oder polymeres Oel, Cautschen genannt, von 0,65 specif. Gewicht, siedet bei $+14^0$ und krystallisirt bei -15^0. Ein anderes Oel, C_nH_n, Faradayin genannt, von 0,65 specif. Gewicht, soll bei 33^0 sieden. Diesem Oel sehr ähnlich, vielleicht selbst damit identisch ist das Isopren genannte Oel, ein dünnflüssiges Oel $C_{10}H_8$, also dem Terpentinöl und Kautschin polymer, von 0,68 specif. Gewicht; es siedet bei nahe 38^0, absorbirt rasch Sauerstoff an der Luft und bildet Ozon; beim Destilliren des ozonhaltenden Oels bildet sich, nachdem das unver-

Digitized by Google

änderte Oel übergegangen ist, eine weisse, elastische, schwammige Masse, deren Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_8O$ entspricht (Williams). Bei weiterer Rectification des Kautschuköls geht dann bei 160⁰ bis 180⁰ Kautschin (s. unten) über, und über 300⁰ destillirt Heven oder Heveën. Dieses Oel, durch Rectification gereinigt, entspricht der Formel C_nH_n; es ist gelb, hat das specif. Gewicht 0,921, und erstarrt auch bei niedriger Temperatur nicht, mischt sich mit Alkohol und Aether, siedet bei 315⁰ und erstarrt durch Absorption von Chlor zu einer wachsähnlichen Masse. Wird das Oel wiederholt mit Schwefelsäurehydrat geschüttelt und mit Wasser abgewaschen, so wird ein farbloses Oel erhalten, welches einen süsslichen, nicht unangenehmen Geruch hat, bei 228⁰ siedet und sich dem Eupion ähnlich verhält.

Kautschin[1]), $C_{20}H_{16}$, findet sich in dem bei der Rectification des rohen Oels zwischen 160⁰ und 175⁰ übergehenden Destillat; man erhält es rein durch wiederholte Fractionirung, oder durch Zersetzung des Chlorwasserstoff-Kautschins mittelst Kalk. Kautschin riecht ähnlich wie Citronenöl, schmeckt aromatisch, hat ein specif. Gewicht von 0,84, erstarrt noch nicht bei — 39⁰ und siedet bei 175⁰; es lässt beim Verdampfen einen schwachen Fleck auf Papier zurück. Es löst sich in 2000 Thln. Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Es absorbirt an der Luft Sauerstoff; durch salpetrige Säure oder Salpetersäure wird es in ein gelbes Harz verwandelt. Trocknes Chlorgas verwandelt es leicht in ein farbloses dickflüssiges, chlorhaltendes Oel von 1,433 specif. Gewicht. Brom wirkt in ähnlicher Weise ein; bei Gegenwart von Wasser entfärbt 1 Atom Kautschin 4 Atome Brom. Das bromirte Oel giebt bei Behandlung mit Natrium Cymol, $C_{20}H_{14}$. Jod wirkt in ähnlicher Weise zersetzend auf Kautschin; das Jodkautschin ist ein braunes Oel. Mit Schwefelsäurehydrat zusammengebracht bildet Kautschin eine Sulfosäure $C_{20}H_{16}S_2O_6$, welche lösliche Baryt- und Kalksalze bildet: $MO, C_{20}H_{15}S_2O_5$. Kautschin absorbirt Salzsäuregas, es entsteht, $C_{20}H_{16}HCl$, ein braunes Oel von 0,95 specif. Gewicht, welches sich in Alkohol und Aether löst; aus diesen Lösungen wird durch Wasser das Chlorwasserstoff-Kautschin abgeschieden. Es wird durch wässeriges Kali nicht zersetzt; beim Destilliren über festes Kali, über Baryt oder Kalk giebt es reines Kautschin.

Kautschuk ist erst seit Anfang des 18. Jahrhunderts in Europa bekannt. Lüdersdorff fand schon 1832, dass es durch Zusatz von Schwefel seine Eigenschaften verändert; Hancock stellte zuerst etwa 12 Jahre nachher vulkanisirtes Kautschuk dar, und bald darauf Goodyear das gehärtete Kautschuk. Die Anwendung von Kautschuk zum Abreiben der Graphitstriche beim Zeichnen ist bekannt; mit etwas Bimssteinpulver gemengt dient es zum Abreiben von Dintestrichen. In Platten geformt oder zu Fäden zerschnitten, zum Theil in Verbindung mit Geweben dient es zur Darstellung

[1]) Bouchardat: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 27, S. 30. Himly: Ebendaselbst Bd. 27, S. 41. Williams: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 83, S. 500.

Digitized by Google

von wasserdichten und elastischen Producten. Gefässe aller Art, Röhren u.dgl. von Kautschuk, finden in Künsten und Gewerben die mannigfaltigste Verwendung; seine Elasticität, besonders im vulkanisirten Zustande, die Unveränderlichkeit im Wasser, in alkalischen und sauren Flüssigkeiten sind hier schätzenswerthe Eigenschaften. Die Politurfähigkeit des gehärteten Kautschuks macht es zu vielen Gegenständen verwendbar. In Leinöl gelöst giebt das gewöhnliche Kautschuk einen wasserdichten Firniss; in Rüböl gelöst giebt es Maschinenschmiere, die nicht fest wird.

Gutta-Percha[1]).

Eine dem Kautschuk in mancher Beziehung ähnliche, seit kaum 25 Jahren in Europa bekannte Substanz; der eingetrocknete Milchsaft von *Isonarda Percha* oder *Isonarda Gutta*, welcher Baum auf den Inseln des östlichen Archipels, besonders auf Molukka, Borneo u. a. m. sich findet. Der Saft wird durch Einschnitte in die Rinde gesammelt; er coagulirt an der Luft bald, worauf das abgeschiedene Harz durchgeknetet und in Tafeln geformt wird; frühere Angaben behaupten, der Saft gebe durch Eindicken erst die Guttapercha.

Das rohe Harz ist graulich- oder röthlichweiss, blättrig oder zusammengerollt, gemengt mit Unreinigkeiten, Rindentheilen u. dergl. Durch Auseinanderreissen oder Zerschneiden, und Auswaschen zuerst mit kaltem, dann mit warmem Wasser wird es gereinigt, und danach durch Erhitzen bis auf etwa 110° und Zusammenpressen in eine feste Masse verwandelt. Die so gereinigte Guttapercha ist weiss oder röthlich, sie zeigt einen eigenthümlichen, dem Kautschuk etwas ähnlichen Geruch, ist in nicht zu dicken Schichten biegsam wie starkes Leder, wenig dehnbar, von 0,97 specif. Gewicht; bei 48° fängt sie an weich zu werden und lässt sich zwischen 45° und 60° leicht zu Fäden und Blättern ausziehen, bei 100° wird sie so weich, dass sie sich leicht in Formen pressen lässt und Eindrücke annimmt, die sie in der Kälte, wo sie wieder hart wird, behält. Guttapercha ist weder in der Kälte noch in der Wärme elastisch wie Kautschuk, sie ist ein schlechter Leiter für Wärme und Elektricität und wird beim Reiben stark negativ elektrisch.

Das Harz ist in Wasser unlöslich, in absolutem Alkohol und Aether wenig löslich, dagegen leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Terpentinöl; fette Oele lösen in der Wärme ein wenig Harz, welches sich beim Erkalten fast vollständig wieder abscheidet.

Die Guttapercha ist ein Gemenge verschiedener Harze mit Casein, einer organischen Säure, mit Farbstoff und Aschenbestandtheilen, gemengt mit Rindentheilen und anderen Pflanzenresten. Um sie zu reinigen, wird das rohe Harz in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform gelöst, die Lösung

---

[1]) Arppe: Journ. für prakt. Chem. Bd. 53, S. 171. Adriani: Pharm. Centralblatt 1851, S. 17. Payen: Compt. rend. Bd. 50, S. 109; Journ. für prakt. Chem. Bd. 57. S. 152; Jahresber. 1859, S. 519. Baumhauer: Journ. für prakt. Chem. Bd. 78. S. 277. Oudemann: Jahresber. 1859, S. 517.

Digitized by Google

nach dem Absetzen unter einer Glasglocke filtrirt, worauf man das Filtrat in einer flachen Schale verdampfen lässt; die nach dem Austrocknen bleibende Haut lässt sich nach dem Eintauchen des Gefässes in Wasser leicht ablösen. Das luftfreie, durch Pressen verdichtete Harz soll im Wasser zu Boden sinken.

Die reine Guttapercha ist weiss, in dünnen Schichten besonders in der Wärme durchscheinend, sie schmilzt bei 150° und wird bei höherer Temperatur zersetzt.

Guttapercha ist, abgesehen von fremdartigen Beimengungen, wie Pflanzentheile, Farbstoff u. dergl., wesentlich ein Gemenge von verschiedenen Harzen; Arppe glaubt darin sechs Harze unterscheiden zu müssen, die meistens sauerstoffhaltend sind; nach neuen Untersuchungen enthält Guttapercha hauptsächlich drei Gemengtheile: 1) die Hauptmasse, 75 bis 80 Proc. betragend, ist ein in kaltem und in siedendem Alkohol unlöslicher Kohlenwasserstoff, Gutta genannt; 2) findet sich darin ein krystallisirbarer, in kaltem Alkohol unlöslicher, in siedendem löslicher Körper, das Alban, 14 bis 19 Proc. betragend, und 3) ein schon in kaltem Alkohol lösliches gelbes Harz, das Fluavil, 4 bis 6 Proc. ausmachend. Nach den Angaben von Payen sind diese drei Harze isomere oder polymere Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{16}H_{14}$; nach Baumhauer und Oudemann ist Gutta dem Terpentinöl $C_{20}H_{16}$ isomer oder polymer; die beiden anderen Harze sind Oxydationsproducte dieses Camphens, das Fluavil $= C_{40}H_{32}O_2$, und das Alban $= C_{20}H_{16}O_2$.

Der Kohlenwasserstoff Gutta, $C_{40}H_{32}$, oder nach Miller[1]) $C_{40}H_{30}$, wird aus der Guttapercha durch Behandeln mit kaltem Aether oder kochendem Alkohol erhalten, wobei Gutta zurückbleibt. Oder man kocht Guttapercha mit Wasser und Salzsäure aus, löst den getrockneten Rückstand in kochendem Aether; die beim Erkalten des Filtrats sich ausscheidende Masse wird nochmals in kochendem Aether gelöst und das ausgeschiedene Harz mit kaltem Aether und Alkohol ausgewaschen, nach dem Auspressen sogleich auf 100° erhitzt und getrocknet.

Reine Gutta ist ein weisses Pulver oder eine weisse etwas durchscheinende Masse, bei 100° wird sie weich und durchsichtig; sie löst sich nicht in Weingeist oder kaltem Aether, leicht in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform; in Benzol und Terpentinöl löst sie sich wenig bei 0°, reichlicher beim Erwärmen. Gutta schmilzt bei 150°, bei höherer Temperatur zersetzt sie sich (siehe unten bei Guttapercha S. 387); sie nimmt an der Luft leicht Feuchtigkeit auf und oxydirt sich (siehe unten S. 387).

Alban, $C_{20}H_{16}O_2$. Ein weisses, aus mikroskopischen Krystallblättchen bestehendes Pulver, welches aus Guttapercha dargestellt wird durch Ausziehen mit kaltem Aether, Abdampfen der Lösung und Digeriren des Rückstandes mit Alkohol, der ein gelbes Harz löst und reines Alban zurücklässt. Dieses ist unlöslich in Wasser, wird aber davon befeuchtet;

[1]) Journ. für prakt. Chem. Bd. 97, S. 380.

Digitized by Google

es löst sich leicht in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Terpentinöl; es löst sich in 196 Thln. kaltem oder in 19 Thln. siedendem Alkohol, und scheidet sich beim Verdampfen der Lösungen krystallinisch ab; es schmilzt bei 140°, und bildet bei etwa 170° ein durchsichtiges Oel, welches auch beim Erkalten durchsichtig bleibt.

Fluavil, $C_{40}H_{32}O_2$. Eine gelbe harzartige Masse, welche sich schon in der Kälte in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Terpentinöl löst; beim Verdampfen seiner Lösungen bleibt es als amorphe Masse zurück; es ist bei 0° hart und zerreiblich, bei 50° weich, bei 100° bis 110° flüssig; bei höherer Temperatur wird es zersetzt. Es löst sich in starker Salzsäure ohne Zersetzung; auch die Alkalien wirken nicht darauf ein.

Guttapercha, welche als Hauptbestandtheil den Kohlenwasserstoff Gutta enthält, zeigt nun im Wesentlichen auch die Eigenschaften desselben; es wird durch trockne Destillation zersetzt; das flüssige Destillat enthält etwas Wasser, eine Spur einer flüchtigen Fettsäure und die gleichen Kohlenwasserstoffe, welche Kautschuk giebt, Kautschin (etwa $^1/_5$ des rohen Destillats), Isopren (etwa $^1/_{20}$ des Destillats) und Heveen [1]).

Diese Thatsache zeigt die chemische Aehnlichkeit von Kautschuk und Guttapercha.

Guttapercha verändert sich leicht an der Luft, besonders im Sonnenlicht bei wechselnder Einwirkung von Luft und Wasser; sie nimmt in diesem Falle Sauerstoff auf [2]) und verwandelt sich in eine brüchige, selbst leicht zerreibliche gefärbte harzartige, in Alkohol lösliche Masse, wobei sie auch wohl einen eigenthümlichen stechenden Geruch annimmt, der sich z. B. auch dem Wasser mittheilt, welches man in Guttaperchagefässen aufbewahrt. Guttapercha, welche sich in dieser Weise verändert hat, enthält bis zu 20 Proc. Sauerstoff; kalter Alkohol löst daraus ein brüchiges, bei 100° schmelzendes Harz (62,8 Kohlenstoff auf 9,3 Wasserstoff und 26,9 Sauerstoff); siedender Alkohol löst einen ähnlichen, weniger Sauerstoff enthaltenden Körper (67,7 Kohlenstoff, 10,1 Wasserstoff, 22,2 Sauerstoff), während reine Guttapercha zurückbleibt. Die durch Oxydation veränderte Guttapercha löst sich in verdünnten Alkalien, aber nicht in Schwefelkohlenstoff und Benzol; sie ist braun und spröde, und wird bei 100° weich, aber ohne zu schmelzen.

Nicht selten enthält die käufliche Guttapercha schon von diesem Oxydationsproduct beigemengt; so fand Miller in einem gewöhnlichen Handelsproduct etwa 84 Thle. Kohlenwasserstoffe auf 16 Thle. sauerstoffhaltendes Harz (76,1 Kohlenstoff, 11,1 Wasserstoff, 12,8 Sauerstoff).

Bei Abschluss der Luft z. B. unter Wasser, selbst unter Salzwasser

---

1) Williams: Chem. Soc. Journ. Bd. 15, S. 124.

2) Adriani: Chem. News. Bd. 2, S. 277, 287, 313. A. W. Hofmann: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 115, S. 297. W. A. Miller: Journ. für prakt. Chem. Bd. 97, S. 380.

Digitized by Google

verändert sich Guttapercha nicht, und im Dunkeln jedenfalls weniger schnell als im Licht.

Beim Erhitzen von Guttapercha mit Schwefel wird sie härter und weniger schmelzbar; diese vulkanisirte Guttapercha wird in ähnlicher Weise dargestellt wie vulkanisirter Kautschuk; nur ist hierzu weniger Schwefel erforderlich. — Beim Vermischen der Guttapercha mit Chlorschwefel (10 bis 15 Proc.) wird sie härter und weniger schmelzbar.

Chlor wirkt auf Guttapercha nicht merkbar ein; wird eine Lösung von Guttapercha in Benzol mit Chlorgas gesättigt, so scheidet sich auf Zusatz von Alkohol ein weisser pulveriger Körper aus, der leicht erhärtet, ähnlich wie beim Kautschuk (S. 382).

Schwefelsäurehydrat verkohlt und zerfrisst Guttapercha; Salzsäure verändert sie in der Kälte wenig; auch wässerige Flusssäure nicht, daher man Guttaperchagefässe zum Versenden der käuflichen Salzsäure, und kleinere Guttaperchaflaschen zum Aufbewahren von Flusssäure verwendet hat. Salpetersäure erweicht die Guttapercha; wässerige Alkalien wirken nicht darauf ein.

Guttapercha wird vielfach für Zwecke der Industrie und des gewöhnlichen Lebens verwendet; die Eigenschaft, sich durch Wärme und Druck beliebig formen zu lassen, erleichtert die Darstellung von Gefässen aller Art, von Röhren u. s. w. Die Biegsamkeit der Röhren, die Undurchdringlichkeit der Röhren und Gefässe für Wasser, Säuren und Alkalien machen sie vielfach in der Industrie verwendbar; auf 100° erhitzte Guttapercha ist sehr plastisch; durch Pressen lässt sie sich zum Abformen der verschiedensten Gegenstände, Siegel, Holzschnitte u. dergl. verwenden, sie lässt sich hier in die feinsten Vertiefungen hineinpressen und giebt so sehr genaue, nach dem Erkalten harte Abdrücke; wegen dieser Eigenschaft findet Guttapercha zum Abformen für galvanoplastische Zwecke vielfach Anwendung.

Wegen der Plasticität ist Guttapercha auch zum Ausfüllen hohler Zähne wie bei der Darstellung künstlicher Gebisse verwendet; man stellt dazu reine weisse Guttapercha nach einer der früher angegebenen Methoden, oder indem man aus der durch Absetzen geklärten Lösung von Guttapercha in Benzol das Harz durch Alkohol fällt; durch Zusatz von wenig mit Gummischleim abgeriebenem Carmin ertheilt man der Masse eine röthliche Farbe.

Man hat für technische Verwendung Guttapercha zuweilen mit anderen Harzen, Asphalt u. dergl., oder auch mit Farbstoffen und mit verschiedenen pulverigen Substanzen gemengt; mit Schwefel gehärtete Guttapercha wird wie gehärteter Kautschuk verwendet; ebenso dient die mit Chlorgas behandelte Guttapercha (s. oben) als Ersatz für Elfenbein, Knochen und Ebenholz.

Man hat Fäden, Bänder und Platten aus Guttapercha dargestellt; die letzteren können ausserordentlich dünn erhalten werden (Guttapercha-

Digitized by Google

taffent); die dünnsten Häutchen werden durch Eintrocknen der Lösung erhalten.

Betulin.

Birkencamphor. Eine flüchtige, in der Oberhaut der Birkenrinde enthaltene Substanz, welche beim vorsichtigen Erhitzen der Rinde diese mit wolliger Vegetation bedeckt. In grösserer Menge wird Betulin durch Ausziehen der Birkenrinde erhalten, indem diese zuerst mit Wasser ausgewaschen, dann getrocknet und darauf mit Alkohol ausgekocht wird; es krystallisirt beim Erkalten des Auszugs und wird durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Er bildet weisse leichte Flocken, vielleicht $C_{40}H_{32}O_4$ oder $C_{80}H_{66}O_6$; sie lösen sich nicht in Wasser, schwer in Weingeist, leichter in Aether, in flüchtigen und fetten Oelen; der Betulin schmilzt über 200° und lässt sich in einem Luftstrome sublimiren [1]).

Betuloretinsäure.

Ein saures Birkenharz, $C_{72}H_{66}O_{10}$, welches sich auf jungen Birkenschösslingen, sowie auf den oberen Seiten der jungen Blätter findet. Es bildet eine weisse zerreibliche Masse, welche in Wasser unlöslich, in Weingeist und in Aether leicht löslich ist; die Lösungen schmecken sehr bitter; es schmilzt bei 94°; beim Kochen mit Salpetersäure bildet sich Pikrinsäure. Die Betuloretinsäure löst sich in wässerigen Alkalien, und zersetzt selbst die kohlensauren Salze; die betuloretinsauren Alkalien sind in Wasser löslich, die Lösungen schmecken bitter und schäumen stark. Das Natronsalz soll stark purgirend wirken [2]).

Viscin.

Die klebrige zähe weiche Substanz, welche in verschiedenen Pflanzentheilen sich findet (in Fruchtboden und Blüthenhüllen von *Atractylis gummifera*, in Blättern, Stengeln und Früchten von *Viscum album*, in der Rinde von *Ilex aquifolium*, als Ueberzug auf den Zweigen von *Robinia viscosa*), und einen Hauptbestandtheil des Vogelleims bildet.

Viscin wird aus den Beeren oder der fein geschabten Rinde von *Viscum album* durch Zerquetschen in warmem Wasser und Abseihen dargestellt; um es von der beigemengten Holzfaser und anderen fremden Substanzen zu trennen, wird es einige Male mit starkem Alkohol ausgekocht und der unlösliche Rückstand wiederholt mit kaltem Aether ausgezogen, wobei Viskautschin zurückbleibt; der beim Eindampfen der

---

[1]) Lowitz: Crell's Annal. 1788 Bd. 2, S. 312. Mason: Berzelius' Jahresber. Bd. 12, S. 242. Hess: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 29, S. 135. — [2]) Kosmann: Jahresber. 1854, S. 613.

Digitized by Google

Aetherlösung bleibende Rückstand wird mit Alkohol und Wasser behandelt, wobei dann Viscin, $C_{20}H_{24}O_8$, als klare durchsichtige zähe Masse von Honigconsistenz zurückbleibt; es macht auf Papier Fettflecke, ist bei 100° flüssig wie fettes Oel; es wird bei der trocknen Destillation über 200° zersetzt, wobei zuerst ein dünnflüssiges gelbes, bei 226° siedendes Oel, Viscen, übergeht, später ein grünliches Oel und eine butterähnliche krystallinische Masse. Wird das Destillat mit Natronlauge geschüttelt, so scheidet sich, neben krystallinischem Natronsalz der Viscinsäure, ein angenehm riechendes, beim Kochen mit Wasser verdampfendes Oel, das Viscinol, ab. Die Viscinsäure ist eine ölige Flüssigkeit; das Natronsalz ist in Weingeist, nicht in Wasser löslich.

Der nach Auflösen des Viscins unrein zurückbleibende Viskautschin wird mit reinem Terpentinöl ausgezogen, aus der Lösung durch Destillation mit Wasser das Terpentinöl verdampft, worauf der Rückstand mit Aether ausgezogen, das Filtrat verdampft und der Rückstand mit Alkohol gewaschen wird.

Viskautschin, $C_{40}H_{37}O_5$, ist ausserordentlich zähe, klebend und elastisch, von 0,98 specif. Gewicht; er lässt sich zu feinen Fäden ausziehen, und wird bei 120° flüssig wie fettes Oel. Viscautschin bedingt die klebenden Eigenschaften des Vogelleims, welcher ungefähr 0,2 Thle. Viscautschin, 0,5 Thle. Viscin und 0,3 Thle. Wachs enthält [1]).

Middletonit [2]). Ein röthlichbraunes, hartes und sprödes Harz aus der Steinkohlengrube bei Middleton bei Leeds; es ist glänzend, geruch- und geschmacklos, von 1,6 specif. Gewicht; seine Zusammensetzung soll $C_{40}H_{22}O_2$ sein; es ist in Alkohol, Aether und Terpentinöl, selbst in der Siedhitze fast ganz unlöslich, an der Luft wird es schwarz, und wird bis 200° noch nicht zersetzt. Concentrirte Salpetersäure löst es in der Siedhitze unter Zersetzungen.

Guyaquillit [3]). Ein gelbes, weiches, leicht zerreibliches Harz von 1,09 specif. Gewicht, $C_{40}H_{26}O_6$; es schmeckt in Lösung sehr bitter, löst sich wenig in Wasser, reichlich in Weingeist und in wässerigen Alkalien. Es wird bei 70° zähe und weich, bei 100° flüssig.

Sceleretinit [4]). Ein schwarzes Harz aus der Steinkohle von Wigan, von 1,13 specif. Gewicht. Es löst sich nicht in Wasser, Weingeist oder Aether, auch nicht beim Sieden; diese Lösungsmittel nehmen nur Spuren von Oel auf und hinterlassen ein Harz, $C_{40}H_{28}O_4$, ungelöst.

Bernstein.

Gelbe Ambra, Gelbes Erdharz. Succinit, *Succinum*. Ein fossiles Harz von vorweltlichen Coniferen stammend; es findet sich haupt-

[1]) Macaire: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 1, S. 415. Reinsch: Chem. Centralbl. 1861, S. 145. — [2]) Johnston: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 13, S. 436. — [3]) Johnston: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 16, S. 102. — [4]) Mallet: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 85, S. 135.

Digitized by Google

sächlich an der preussischen Ostseeküste zwischen Memel und Danzig und in Braunkohlenlagern Schlesiens. Er wird an der Küste gesammelt oder aus der See gefischt.

Bernstein findet sich in Stücken von sehr verschiedener Grösse bis zu Stücken von mehreren Pfund schwer; er ist gelb oder gelblichweiss oder röthlichbraun, wenn rein vollkommen durchsichtig, zuweilen durchscheinend bis undurchsichtig; er hat flachmuschligen Bruch, 1,0 bis 1,1 specif. Gewicht, ist hart und spröde, wird durch Erhitzen in Oel weich und biegsam, durch Reiben wird er stark elektrisch. Dass der Bernstein ein ursprünglich weiches Harz war, zeigen die darin gefundenen Einschlüsse von Insekten, Algen, Moosen, Gräsern und Theilen von anderen Pflanzen, Cupressinen, Ericineen u. a. m.

Der Bernstein ist unlöslich in Wasser, kochender Alkohol und Aether lösen nur einen kleinen Theil des Harzes; ebenso verhalten sich flüchtige Oele, auch Cajeputöl, welches den ähnlichen Copal löst. Der Bernstein enthält Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff neben etwa 0,24 bis 0,48 Proc. Schwefel. Er ist ein Gemenge von sehr wenig flüchtigem Oel und etwas Bernsteinsäure mit zwei in Alkohol und Aether löslichen, und einem in diesen Flüssigkeiten unlöslichem Harz; das letztere, das Succinin oder Bernsteinbitumen, macht etwa $^9/_{10}$ des Bernsteins aus; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{20}H_{16}O_2$, das ist die Formel des Camphors. Das Bitumen schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung und Verbreitung des Geruchs von verbranntem Fett; es bilden sich Brenzöle, während der Rückstand nach dem Erkalten eine braune colophoniumartige Masse giebt; die trockne Destillation des Bitumens giebt keine Bernsteinsäure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird es zersetzt. Gepulverter Bernstein giebt beim Kochen mit Wasser Bernsteinsäure und etwas ätherisches Oel; wird der Rückstand mit Alkohol gekocht, so löst sich ein leichter lösliches und ein schwerer lösliches Harz; wird der Rückstand schwach erhitzt, so löst Aether noch ein drittes Harz. Eine nähere Untersuchung des Bitumens und der Harze fehlt.

Der Bernstein schmilzt bei etwa 290° vollständig, aber unter Zersetzung; an der Luft erhitzt verbrennt er mit eigenthümlichem, angenehmem Geruch; bei der trocknen Destillation bildet sich Wasser, Bernsteinöl, Bernsteinsäure (s. Bd. II, S. 397) und Bernsteincamphor; der bei nicht zu starker Hitze geschmolzene braune Rückstand ist das Bernsteincolophon; wird dieses weiter erhitzt, so fängt es an zu sieden, es bilden sich dickflüssige braune Brenzöle, später Bernsteincamphor (s. unten) und es bleibt dann eine kohlige Masse im Rückstande. Die Bernsteinsäure soll sich bei der trocknen Destillation nur durch Zersetzung des in Aether löslichen Harzes, nicht aus dem Bitumen, bilden. In concentrirter Schwefelsäure löst sich gepulverter Bernstein schon in der Kälte, auf Zusatz von Wasser scheidet sich Harz ab, der Niederschlag enthält aber Schwefelsäure. Salzsäure soll aus Bernstein Bernsteinsäure und noch eine andere Säure ausziehen. Durch längeres Kochen von Bernstein mit Salpetersäure erhält man Bern-

Digitized by Google

steinsäure, und zwar mehr als bei der trocknen Destillation, etwa $^1/_{12}$ des Bernsteins. Zugleich bildet sich etwas Camphor (s. S. 316).

Beim Behandeln von Bernstein mit rauchender Salpetersäure bildet sich ein Harz, welches nach Moschus riecht; es löst sich in überschüssiger Salpetersäure und ist dem aus dem Oel dargestellten Harz ähnlich (s. unter Bernsteinöl). Beim Erhitzen von Bernstein mit Kalihydrat und Wasser soll sich Borneol bilden (s. S. 309); 1 Thl. Bernstein giebt mit 0,25 Kalihydrat und 2,5 Thln. Wasser gekocht, etwa 0,003 Camphor.

Bernsteincolophonium, *Colophonium succini*. Das durch Erhitzen von Bernstein bis zum Schmelzen erhaltene Harz; man erhält es als Nebenproduct bei der trocknen Destillation von Bernstein zur Fabrikation von Bernsteinsäure; zu seiner Darstellung schmilzt man Bernstein in Gefässen von Kupfer oder Eisen, bis die Masse ruhig fliesst.

Das Bernsteincolophon ist eine schwarze, glänzende, harzartige Masse, die sich in Terpentinöl wie in heissem fetten Oel löst.

Das Colophon wird zur Darstellung des Bernsteinfirnisses verwendet; man schmilzt es, setzt vorsichtig heisses Leinöl zu, und später allmälig Terpentinöl. War der Bernstein zur Gewinnung von Bernsteinsäure mit Schwefelsäurezusatz destillirt, so muss das Colophon vor der Verwendung zum Bernsteinfirniss zuerst mit Soda haltendem Wasser ausgewaschen werden.

Wird Bernsteincolophon bei zuletzt bis zur vollständigen Verkohlung steigender Erhitzung destillirt, so geht am Ende der Operation eine gelbe, wachsartige Masse über, Bernsteincamphor, welcher nach dem Abwaschen mit Aether ein glänzendes Pulver hinterlässt, aus welchem Alkohol Succisteren löst, während Chrysen (s. S. 330) ungelöst bleibt. Das Succisteren ist ein weisser, krystallinischer, farb- und geruchloser Kohlenwasserstoff, vielleicht $C_{30}H_{10}$; er löst sich in Alkohol, in Aether, in flüchtigen und fetten Oelen, schmilzt bei 160° und destillirt über 300°. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit blauer Farbe, wird aber bei längerer Einwirkung verkohlt; er wird auch durch heisse Salpetersäure zersetzt; die Producte sind nicht näher untersucht.

Bernsteinöl. Bernsteineupion, *Oleum succini aethereum* [1]). Das ölige Product der trocknen Destillation von Bernstein ist im ungereinigten Zustande ein dunkelbraunes, etwas grünlich schillerndes, auf Wasser schwimmendes Oel von durchdringendem unangenehmen Geruch. Es ist ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe mit sauerstoffhaltenden Körpern, besonders mit flüchtigen Fettsäuren: Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure, vielleicht auch mit Valeriansäure und Capronsäure.

Durch Rectification über Holzkohle wird das gewöhnliche rectificirte Bernsteinöl, *Ol. succini rectificatum*, erhalten, es ist farblos oder blassgelb, dünnflüssig, von 0,88 bis 0,92 specif. Gewicht; es riecht weniger unangenehm als das rohe Oel und hat einen brenzlichen, scharfen

[1]) Pelletier und Walter, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 54, S. 239.

Digitized by Google

ätherischen Geschmack. Es löst sich wenig in Wasser, leicht in absolutem, weniger leicht in wässerigem Alkohol, leicht in Aether, in flüchtigen und fetten Oelen. Es fängt bei etwa 130° an zu sieden, der Siedpunkt steigt allmälig auf 300°, weil es noch ein Gemenge von verschiedenen Kohlenwasserstoffen mit etwas sauerstoffhaltendem Oel ist; es enthält auch verschiedene Gemengtheile, je nachdem es aus dem Bernstein bei verschiedener Temperatur erhalten wurde.

Bernsteinöl färbt sich an der Luft langsam; mit Salpetersäure erhitzt wird es oxydirt, es bilden sich flüchtige Säuren: Essigsäure, Buttersäure u. a., und ein rothbraunes Harz von eigenthümlichem Moschusgeruch, daher als „künstlicher Moschus“ bezeichnet; eine Lösung desselben in 8 Thln. Alkohol war früher als *Tinctura Moschi artificialis* officinell; das Harz giebt mit Bleioxyd ein unlösliches Salz: $2\,PbO \cdot C_{30}H_{16}N_2O_{14}$ [1]).

Durch wiederholtes Schütteln des Bernsteinöls mit Schwefelsäurehydrat, Waschen des abgeschiedenen Oels mit Wasser und Rectificiren wird ein farbloses Oel von 0,645 erhalten, Bernsteineupion genannt; das Oel hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}$; es ist ein Gemenge verschiedener isomerer, zwischen 200° und 220° siedender Oele.

Auch durch Behandeln mit Kali oder Kalk [2]), dann mit verdünnter Säure und Rectificiren wird ein farbloses Oel $C_{20}H_{16}$ erhalten, von 0,99 specif. Gewicht, das schon bei 140° anfängt zu sieden; der grössere Theil des Oels destillirt aber zwischen 170° und 190°, während ein dunkel gefärbter Rückstand bleibt.

Bernsteinöl wird wohl kaum noch als Arzneimittel angewendet; es macht einen Bestandtheil der rohen Bernsteinsäure aus und ist daher in dem damit dargestellten *Liq. ammon. succin.* enthalten, so wie im *Eau de Luce*, einem Gemenge von 1 Thl. Bernsteinöl mit 96 Thln. Salmiakgeist und 24 Thln. Alkohol.

Ausgesuchte Stücke von Bernsteinharz werden bekanntlich zu Schmucksachen und Schnitzereien verwendet, die kleineren Stücke und der Abfall werden zu Räucherpulver, zur Darstellung von Bernsteinsäure, Bernsteincolophon und Bernsteinfirniss benutzt.

Asphalt.

Erdpech, Bitumen, Bergtheer nennt man eine Reihe verschiedener fester oder zäher, schwarzer oder brauner harzartiger Stoffe, Producte der Zersetzung organischer Substanzen, welche mit den durch trockne Destillation von Harzen, Steinkohlen oder Braunkohlen erhaltenen Substanzen in mehrfacher Beziehung Aehnlichkeit haben. Manche derselben bestehen wesentlich aus Harzen und öligen Substanzen, bei anderen auch als Asphalt bezeichneten Körpern haben wir mit Bitumen imprägnirte Steine.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 26, S. 97. — [2]) Marsson, Archiv d. Pharm. [2] Bd. 62, S. 1. Döpping, Annal d. Chem. u. Pharm. Bd. 54, S. 239.

Digitized by Google

Asphalt vom Todten Meer, Judenpech, Erdpech, wohl der harzige Rückstand von rohem Steinöl, bildet schwarze pechähnliche Massen von Fettglanz mit muschligem Bruch von 1,16 specif. Gewicht; es ist schmelzbar, löst sich nur theilweise in Alkohol, leichter in heissem Aether oder Terpentinöl. Bei der Destillation mit Wasser werden schwer flüchtige ätherische Oele erhalten, ebenso bei der trocknen Destillation.

Die verschiedenen Erdharze zeigen abweichende Zusammensetzung; manche derselben bestehen nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff (88 Thle. Kohlenstoff auf 11 bis 12 Thle. Wasserstoff) oder enthalten doch nur sehr wenig Sauerstoff und Stickstoff, andere enthalten 10 bis 20 Proc. Sauerstoff und Stickstoff.

Bei der Destillation des Asphalts mit Wasser oder für sich werden flüchtige Kohlenwasserstoffe erhalten, darunter besonders Petrolen, $C_{40}H_{32}$, ein bituminöses blassgelbes Oel von 0,89 specif. Gewicht; es ist wenig in Alkohol, leichter in Aether löslich; sein Siedepunkt = 280°; sein Dampf hat das specif. Gewicht 9,4, d. i. die doppelte Dichtigkeit des Terpentinöldampfes.

Asphalt von Traversthale gab bei der Destillation Oel, welches bei der Rectification zwischen 90° und 250° destillirte, und dessen specif. Gewicht von 0,80 auf 0,87 steigt; das Oel ist ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen mit wenig sauerstoffhaltendem Oel; durch Behandeln mit Schwefelsäure wird das letztere abgeschieden; die durch Rectification erhaltenen Kohlenwasserstoffe, welche zwischen 90° und 250° sieden, sind von 0,78 bis 0,87 schwer; sie sind alle gleich zusammengesetzt und entsprechen der Formel $(C_6H_5)_n$ oder vielleicht $C_{20}H_{16}$.

Die nach dem vollständigen Verdampfen des Oels bleibende schwarze, glänzende, harzartige Masse, das Asphalten, entspricht der Zusammensetzung $C_{40}H_{32}O_6$; es wird bei 300° weich und elastisch und bei höherer Temperatur zersetzt, es löst sich in Aether, flüchtigen und fetten Oelen.

Erdharz oder Asphalt kommt seit alten Zeiten vom Todten Meer (daher Judenpech); es findet sich bei Bechelbronn und bei Hatten am Niederrhein und anderen Orten Frankreichs, bei Havanna auf Cuba; das reichste Asphaltlager ist auf Trinidad, wo ein See von mehr als einer Stunde Umfang mit einer dicken Schicht auf der Oberfläche vollkommen festen, unten weicheren Asphalts bedeckt ist.

Der gewöhnliche Asphalt von Seyssel, von Lobsann, von Val de Travers ist ein mit Erdharz getränkter Schiefer oder Kalkstein; dieser Asphalt enthält meistens etwa 12 Proc., zuweilen bis 20 Proc. Bitumen.

Der Asphaltstein wird zum Theil direct verwendet (zu Trottoirs, Darstellung von wasserdichten Gruben u. s. w.), theils wird das Erdharz durch Auskochen mit Wasser oder durch Ausschmelzen für sich von den steinigen Beimengungen gereinigt.

Digitized by Google

Reines Erdharz wird Terpentinfirnissen zugesetzt, um sie schwarz zu färben [1]).

Idrialin [2]).

Ein im Quecksilberbranderz von Idria mit Zinnober und anderen Substanzen gemengt vorkommendes Erdharz, welches sich von den unorganischen Bestandtheilen durch kochendes Terpentinöl trennen lässt; es bildet leichte farblose Krystallblättchen, $C_{84}H_{28}O_2$, vielleicht ein Gemenge eines sauerstofffreien mit einem sauerstoffhaltenden Körper; es löst sich wenig in kochendem Alkohol und Aether, leichter in siedendem Schwefelkohlenstoff, Steinöl oder Terpentinöl; auch Olivenöl und Kreosot lösen es in der Hitze. Es schmilzt unter theilweiser Zersetzung und destillirt nur zum kleinsten Theil unzersetzt. Es wird durch heisse Salpetersäure in eine rothe Nitroverbindung verwandelt; mit wasserfreier Schwefelsäure bildet es eine Doppelsäure, deren Kalksalz löslich und krystallisirbar ist.

Fossile Harze aus Braunkohle und Torf.

Hierher gehören eine Reihe von unvollständig untersuchten harzartigen Körpern, die meistens wohl Gemenge sind.

Ambrit, $C_{32}H_{26}O_4$ [3]). Eine gelbgraue, amorphe, durchsichtige, halbspröde Masse, welche in Braunkohlen von Neuseeland vorkommt; sie ist in Schwefelkohlenstoff zum Theil löslich, nicht in Weingeist, Aether oder Chloroform; sie wird durch Kochen mit Salpetersäure zersetzt.

Anthrakoxen, $C_{80}H_{51}O_7$ [4]). Ein braunschwarzes sprödes Harz, aus der Schieferkohle von Schlau in Böhmen. Es löst sich in warmem Aether, ist schmelzbar und brennbar.

Hartin, $C_{40}H_{32}O_4$ [5]). Ein weisses, geruch- und geschmackloses, zerreibliches brennbares Harz, aus der Braunkohle vom Oberharz in Niederösterreich; es ist unlöslich in Wasser, löst sich wenig in kochendem Weingeist, leichter in Aether, reichlich in Steinöl; es schmilzt bei 210°, nach dem Erstarren ist es wachsartig; es destillirt bei 260° unter Zersetzung.

Hartit [6]), $(C_6H_5)_n$, kommt neben Hartin in dicken wallrathähnlichen

---

[1]) Regnault: Annal. des mines [3] Bd. 12, S. 224. Ebelmen: Ebendaselbst Bd. 15, S. 523. Boussingault: Annal. de chim. et phys. [2] Bd. 64, S. 145, Bd. 73, S. 442. Völckel: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 87, S. 139. Kersten: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 35, S. 271. — [2]) Dumas: Annal. de chim. et phys. [2] Bd. 50, S. 193. Laurent: Ebend. Bd. 59, S. 385; Bd. 66, S. 143. Schrötter: Baumg. Zeitschr. f. Phys. Bd. 3, S. 245. Bödecker: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 52, S. 100. — [3]) Hauer: Jahresber. 1861, S. 1034. — [4]) Laurentz: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 69, S. 428. — [5]) Schrötter: Pogg. Annal. Bd. 59, S. 45. — [6]) Ebendas. Bd. 59, S. 37; Bd. 54, S. 261.

Digitized by Google

Massen vor. Es ist weiss, spröde, fettartig glänzend; es löst sich leicht in Aether, weniger leicht in Alkohol, und schmilzt bei 74°.

Ixolyt [1]), kommt neben Hartin und Hartit vor; es ist ein amorphes, hyacinthrothes Harz; es fängt bei 76° an zu schmelzen, ist aber bei 100° noch nicht flüssig.

Könlit [2]), $(C_2H)_n$. Ein krystallinisches Harz aus den Braunkohlen von Utznach im Canton St. Gallen; es ist weiss oder grau, leicht zerreiblich, geruch- und geschmacklos, schwer löslich in Weingeist, leicht löslich in Aether und ätherischen Oelen; es krystallisirt aus seinen Lösungen in fettglänzenden Blättchen; es schmilzt bei 114° und bildet ein wolliges Sublimat; bei der trocknen Destillation wird es zersetzt; es löst sich nicht in Kalilauge.

Scheererit [3]), (CH_2). Ein neben Könlit vorkommendes krystallisirbares, perlmutterglänzendes Harz, welches sich in Alkohol, in Aether, in flüchtigen und fetten Oelen löst; es schmilzt bei 44°, und bleibt nach dem Erkalten bis zum Berühren mit einem festen Körper oft flüssig; es sublimirt schon unter 100°, verflüchtigt sich stärker erhitzt vollständig. Salpetersäure oder Kalilauge lösen es nicht. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es erst beim Erhitzen.

Pyroretin [4]). Ein braunes amorphes zerreibliches Harz aus der Braunkohle von Salesl bei Aussig. Aus der siedenden alkoholischen Lösung setzt sich beim Erkalten ein Harz $C_{40}H_{28}O_4$ ab, während die gelöst bleibende, nach dem Verdampfen in Aether lösliche Masse der Zusammensetzung $C_{80}H_{56}O_7$ entspricht.

Fichtelit [5]), $(C_4H_3)_n$. Ein in den Fichtenstämmen in einem Torflager bei Redwitz im Fichtelgebirge sich findendes Harz, welches in flachen, farblosen, durchsichtigen perlmutterglänzenden Nadeln krystallisirt; es ist wenig in Alkohol, leicht in Aether löslich. Es schmilzt bei 46° und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur vollständig unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs.

Flüssiger Fichtelit [6]), $(C_4H_3)_n$. Beim Ausziehen des Fichtenholzes, in welchem sich das Fichtelit findet, mit Aether scheiden sich zuerst nadelförmige Krystalle ab; beim Verdunsten der Mutterlauge scheidet sich neben einem schmierigen Harz ein braunes Oel ab, welches die gleiche Zusammensetzung wie das krystallisirte Fichtelit hat, angenehm benzoeartig riecht, sich wenig in Alkohol, aber leicht in Aether löst.

Phylloretin, Tekoretin, Xyloretin. Diese Harze finden sich in den Sümpfen von Holtegaard in Dänemark in Fichtenstämmen. Phylloretin [7]), ein sauerstofffreies Harz, krystallisirt in glimmerartigen

---

[1]) Haidinger: Ebendas. Bd. 56, S. 345. — [2]) Kranss: Pogg. Annal. Bd. 43, S. 141. — [3]) Macaire-Prinsep: Schweigg. Journ. [2] Bd. 25, S. 320. Nöggerath: Ebend. [3] Bd. 3, S. 459. — [4]) Wiener Akad. Ber. Bd. 12, S. 551. — [5]) Bromeis: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 37, S. 304. — [6]) Schrötter: Pogg. Annal. Bd. 55, S. 59. — [7]) Steenstrup: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 20, S. 459.

Digitized by Google

Blättchen, löst sich ziemlich schwer in Alkohol, leichter in Aether; es schmilzt bei ungefähr 80° und siedet bei 360°.

Tekoretin [1]), ein Kohlenwasserstoff, krystallisirt in grossen prismatischen Krystallen, ist sehr schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether; es schmilzt bei 45° und siedet bei 360°.

Xyloretin [2]), $C_{40}H_{34}O_4$, scheidet sich aus der Lösung in Aether in kleinen farblosen Krystallen ab; es schmilzt bei 165° und verbindet sich mit Basen.

Retinasphalt [3]). Ein gelbbraunes erdiges Harz aus der Braunkohle von Bovey. Alkohol löst daraus eine Harzsäure, die Retinsäure, $C_{40}H_{26}O_6$, ein hellbraunes Harz, welches sich leichter in Aether als in Weingeist löst; es fängt bei 120° an zu schmelzen, ist aber erst bei 160° vollkommen flüssig; es zersetzt sich über 200°; ist sauer und verbindet sich mit Basen.

Retinit, Walchowit [4]). Ein gelbes fettglänzendes, sauerstoffhaltendes Harz mit muschligem Bruch; es ist ein Gemenge verschiedener Substanzen, aus welchen Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl einzelne Bestandtheile lösen; es wird bei 140° weich und elastisch, schmilzt bei 250° und wird bei höherer Temperatur zersetzt.

Ozokerit, Erdwachs [5]). Eine braune oder gelbbraune harzartige Masse, zum Theil mit muschligem Bruch, zum Theil weich und zwischen den Fingern knetbar; er riecht nach Steinöl, löst sich wenig in kochendem Alkohol, leichter in Benzol und in flüchtigen und fetten Oelen. Mancher Ozokerit löst sich ziemlich leicht in Aether, selbst in der Kälte, anderer ist in der Siedhitze selbst wenig löslich. Der Schmelzpunkt des Ozokerits von verschiedenen Fundorten zeigt sich verschieden. Der von der Moldau schmilzt bei 84° und siedet bei etwa 300°; Ozokerit von Newcastle schmilzt bei etwa 60°, der von Galizien bei 63°; er fängt schon bei etwa 120° an zu kochen, der Siedepunkt steigt jedoch fortwährend. Salpetersäure und Salzsäure wirken selbst in der Hitze kaum auf Ozokerit ein; auch kochende Schwefelsäure zersetzt ihn nur langsam.

Ozokerit ist ein Gemenge verschiedener Verbindungen, besonders von Kohlenwasserstoffen; er enthält in reichlicher Menge Paraffin oder dem Paraffin ähnliche, zum Theil sauerstoffhaltende Körper und wird deshalb in neuerer Zeit zur Darstellung von Paraffinmasse verwendet. Er findet sich in der Moldau und in England bei Newcastle, in den letzten Jahren sind grosse Massen Ozokerit in Galizien im Karpathensandstein aufgefunden und zur technischen Verwendung gekommen.

---

[1]) Schrötter: Pogg. Annal. Bd. 59, S. 55. — [2]) Forchhammer: Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 41, S. 42. — [3]) Johnston: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 14, S. 437; Bd. 26, S. 146. — [4]) Schrötter: Pogg. Annal. Bd. 59, S. 61. — [5]) Malaguti: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 23, S. 286. Johnston: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 14, S. 226. Magnus: Annal. de chim. et phys. [2] Bd. 55, S. 218. Schrötter: Baumgärtner's Zeitschr. Bd. 4, S. 2. — Schubert: Jahrb. f. Mineralogie, 1864, S. 854.

Digitized by Google

Dem Ozokerit sehr ähnlich verhält sich ein wachsartiges gelbes Harz, das Hatchetin[1]), welches in Grossbritannien in Glamorganshire vorkommt; es ist gelb durchsichtig, schmilzt bei 46° und destillirt, wie es scheint, unverändert; es zeigt sonst die Zusammensetzung und die Eigenschaften von Ozokerit, ist aber in Aether löslich.

Dem Erdwachs ähnlich ist das Neft-degil, Naphtadil oder Steintalg von der Tscheligen-Insel am Caspischen Meere, welches sich dort in grossen Massen in der Nähe von Naphtaquellen findet. Es ist eine schwarze, nach Steinöl riechende, zwischen den Fingern knetbare, bei 75° schmelzbare Masse, hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen bestehend, und bei der trocknen Destillation ein dem Paraffin ähnliches Fett gebend.

Braunkohlenharze[2]). Es finden sich in einigen Braunkohlen verschiedene harzartige Substanzen ausgeschieden, wie Fichtelit, Scheererit, Hartin, Hartit, Könlit u. a.; den Braunkohlen selbst werden durch Lösungsmittel verschiedene harzartige Substanzen entzogen. Aus der Braunkohle von Gerstewitz bei Weissenfels (Sachsen) sind mehrere solcher harzartigen oder wachsartigen Substanzen dargestellt.

Leukopetrin, $C_{50}H_{42}O_3$ (?), bildet farblose Krystallnadeln, die sich in absolutem Alkohol und Aether, sowie in Steinöl und Terpentinöl lösen, in 80procentigem Weingeist selbst beim Kochen nicht löslich sind; sie schmelzen über 100° und färben sich dabei. Aus dem in Aether löslichen Theil der Braunkohle löst kochender 80procentiger Alkohol ein saures weisses krystallinisches Harz, die Georetinsäure, $C_{24}H_{22}O_8$, ein indifferentes Harz, welches sich als weisses Pulver abscheidet $C_{50}H_{40}O_6$, und ein leicht lösliches weiches Harz.

Geomyricin, $C_{68}H_{68}O_4$, wird aus der dunklen Braunkohle, nachdem diese zuerst mit Alkohol von 80 Procent kalt ausgewaschen ist, durch Auskochen mit demselben Lösungsmittel erhalten. Es ist ein weisses, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver; es löst sich nur in starkem Alkohol und in Aether; es schmilzt bei 80°. Durch Schmelzen mit Kalihydrat wird es zersetzt.

Geoceraïn, $C_{56}H_{56}O_4$, scheidet sich aus der noch warmen Mutterlauge von Geomyricin beim Erkalten gallertartig ab; aus kochendem Alkohol von 60 Proc. wird es als weisse blättrige Masse erhalten.

Geocerinsäure, $C_{56}H_{56}O_4$, wird aus der Lösung in 60 procentigem Weingeist durch Bleisalz gefällt. Sie bildet eine weisse glänzende blättrige Masse, die sich leicht in heissem Weingeist löst, und sich beim Erkalten gallertartig abscheidet; sie verbindet sich mit Basen, das Bleisalz ist $PbO . C_{56}H_{55}O_3$.

Geocerinon, $C_{110}H_{110}O_2$, findet sich in der butterartigen, bei vorsichtiger Destillation von Braunkohle erhaltenen Masse, und wird durch Umkrystallisiren aus kochendem 80procentigen Weingeist rein dargestellt.

---

[1]) Johnston: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 13, S. 438. — [2]) Brückner: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 57, S. 1.

Digitized by Google

Es bildet perlmutterglänzende Krystallblättchen, die sich leicht in Aether und in absolutem Alkohol, schwieriger in wässerigem Weingeist lösen; sie schmelzen bei 50° und werden durch Schwefelsäure leicht zersetzt.

Cerinin, $C_{40}H_{38}O_4$, nennt Wackenroder [1]) ein durch Aether aus der Braunkohle erhaltenes weiches, knetbares Wachs, wohl ein Gemenge verschiedener Substanzen.

Torfharze. Unzweifelhaft enthalten verschiedene Torfe verschiedenartige Harze; es sind nur wenige Torfe in dieser Beziehung und nur unvollständig untersucht. Aus leichtem friesischen Torf löst siedender Alkohol drei Harze, von denen die beiden ersten in der Kälte gelöst bleiben, das dritte beim Erkalten sich abscheidet; Steinöl löst aus dem mit Alkohol ausgekochten Torf noch ein viertes Harz [2]).

Alphaharz, $C_{50}H_{40}O_{10}$, ist ein schwarzes glänzendes Harz, in kaltem Alkohol löslich, mit Basen verbindbar; das Bleisalz ist $PbO . C_{50}H_{39}O_9$.

Betaharz, $C_{77}H_{67}O_9$ (?), ist grünlich, in kaltem Alkohol und Aether löslich, in schwacher Kalilauge unlöslich, schmilzt bei 52° und zersetzt sich bei 250°.

Gammaharz, $C_{104}H_{94}O_9$ (?). Es ist eine gelbliche, wachsähnliche Masse, die unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in kochendem Alkohol und Aether, wie auch in schwacher Kalilauge ist; es schmilzt bei 74°.

Deltaharz, $C_{131}H_{121}O_9$ (?). Tiefbraune spröde Substanz, löslich in Aether oder Steinöl, unlöslich in Alkohol und Kalilauge; es schmilzt bei 68°.

Ammagharz aus leichtem Torf, $C_{90}H_{84}O_6$ (?). Braunes sprödes Harz, welches wenig in siedendem Alkohol, leicht in Aether oder Steinöl löslich ist; es schmilzt bei 74° und wird von Kalilauge oder Schwefelsäure nicht verändert.

Boloretin. Ein im fossilen Fichtenholz aus dänischen Torfmooren aufgefundenes Harz, welches sich besonders reichlich in einer Erde in fossilen hohlen Fichtenstämmen findet, und auch im Torf selbst, endlich auch in frischen und abgefallenen Fichtennadeln am reichlichsten im Herbst und zu Anfang des Winters, gefunden ist. Boloretin soll identisch sein mit Substanzen, die im Bernstein, im Retinit und in Westerwalder Braunkohlen enthalten sind.

Es ist eine weisse amorphe Masse, in Alkohol nur beim Sieden, in Aether auch in der Kälte löslich; es schmilzt bei 75° bis 79°; durch Erhitzen mit wasserfreier Phosphorsäure wird es unter Bildung von Brenzöl zersetzt.

Die Zusammensetzung des Boloretin aus verschiedenen Materialien entspricht der Formel $C_{40}H_{32} + 5 HO$ oder $C_{40}H_{32} + 6 HO$, das sind die Elemente des Terpentinöls + Wasser; es ist nicht gelungen, aus Boloretin Terpentinöl zu regeneriren.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 72, S. 315. — [2]) Mulder: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 16, S. 495; Bd. 17, S. 144.

Digitized by Google

Elaterit. Elastisches Erdpech oder Federharz. Ein bräunliches bis schwarzes Harz, weich und elastisch wie Kautschuk; es riecht bituminös, ist wenig löslich in Alkohol und schwillt in Terpentinöl und Steinöl, ohne sich zu lösen; es schmilzt leicht und verbrennt mit russender Flamme. Es enthält hauptsächlich Kohlenwasserstoffe, vielleicht $C_n H_n$, ausserdem sauerstoffhaltende Substanzen, welche sich durch Auskochen mit Aether und Alkohol grösstentheils ausziehen lassen. Uebrigens sind die als Elaterit bezeichneten Substanzen aus Frankreich, England und Nordamerika in chemischer Beziehung nicht identisch [1]).

Berengelit, soll in Südamerika sich in grosser Menge finden; es ist ein grünlichbraunes, hartes, glänzendes Harz von unangenehmem Geruch, beim Schmelzen angenehm riechend; es löst sich leicht in Alkohol und Aether und in wässerigen Alkalien. Nach Johnston [2]) entspricht es der Zusammensetzung $C_{40} H_{30} O_7$.

---

[1]) Henry: Journ. de chim. méd. Bd. 1, S. 18. Johnston: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 14, S. 442. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 17, S. 110.

Digitized by Google

Eiweisskörper und eigenthümliche Thierstoffe.

Es sind hier eine Reihe von Stoffen zu beschreiben, die, früher noch nicht abgehandelt, theils ausschliesslich Producte des Thierlebens sind (Gallenbestandtheile, Harnsäure u. s. w.), theils im Thier- und im Pflanzenkörper vorkommen (Eiweisskörper). Diese Stoffe, meistens sehr leicht veränderlich, sind chemisch nicht hinreichend bekannt, um sie classificiren zu können; wir müssen diese Körper theils nach ihren allgemeinen chemischen Eigenschaften gruppenweise zusammenfassen, theils ihrem Vorkommen in den gleichen Organen nach zusammenstellen.

Eiweisskörper.

Eiweissartige Stoffe, Albuminkörper, Albuminate, Blutbilder, Proteïnstoffe. Diese Namen bezeichnen eine Classe von stickstoffhaltenden Substanzen, welche ausgezeichnet sind durch ihr Vorkommen, durch ihre Eigenschaften und den Antheil, den sie an der Bildung der Thier- und Pflanzenkörper und an den Lebensprocessen in diesen nehmen. Die Eiweisskörper finden sich in Thieren und Pflanzen; man hatte sie zuerst aus Thierstoffen abgeschieden, und glaubte, dass sie nur Producte des Thierlebens und ausschliessliche und charakteristische Bestandtheile des Thierkörpers seien. Später erkannte man, dass in den Pflanzen die gleichen Körper enthalten sind, dass sie sich in allen Pflanzen finden und sogar ausschliesslich in diesen aus einfacheren Verbindungen gebildet werden, dass sie erst durch die Pflanzen in den Thierkörper kommen, und hier theilweise unter Modification assimilirt, nie aber wie in dem Pflanzenkörper erzeugt werden.

Die verschiedenen Eiweisskörper bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel; sie zeigen in Bezug auf empirische Zusammensetzung keine grossen Unterschiede; sie enthalten in 100 Theilen: 51 bis 54 Kohlenstoff, etwa 7 Wasserstoff, 15 bis 17 Stickstoff, 0,9 bis 1,7 Schwefel und etwa 25 Sauerstoff. Nach der früheren

Digitized by Google

Annahme enthalten einige dieser Albuminate wie Schwefel auch Phosphor in organischer Verbindung. Im lebenden Körper sind die Proteïnstoffe mit Mineralsubstanz verbunden, welche ihnen nur schwierig vollständig entzogen werden kann; sie hinterlassen daher beim Verbrennen Asche, oft mehrere Procent, welche hauptsächlich aus Phosphaten und etwas Carbonaten von Alkalien und von Kalk und Magnesia besteht, zum Theil auch Eisenoxyd enthält. Die Bildung der Proteïnkörper in der Pflanze ist wesentlich durch die Gegenwart der Mineralstoffe bedingt, und davon abhängig.

Die folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung der Zusammensetzung verschiedener dieser Körper als aschenfrei berechnet.

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Stickstoff.	Sauerstoff.	Schwefel.	
Eiweiss aus Eiern	53,4	7,0	15,7	22,4	1,6	
Blutalbumin	53,0	7,1	15,6	23,1	1,2	
Vitellin	52,8	7,3	16,4	22,3	1,2	
Hämoglobin	53,8	7,3	16,1	21,9	0,5	0,4 Eisen.
Pflanzenalbumin	53,4	7,1	15,6	23,0	0,9	
Thierfibrin	52,6	7,0	17,4	21,8	1,2	
Syntonin	54,9	7,3	16,2	20,5	1,1	
Kleber	53,4	7,1	15,6	22,8	1,1	
Gliadin	52,6	7,0	18,0	21,5	0,9	
Mucedin	54,1	6,9	16,6	21,5	0,9	
Caseïn	53,6	7,1	15,7	22,6	1,0	
Globulin	54,5	6,9	16,5	20,9	1,2	
Legumin aus Erbsen	51,5	7,0	16,8	24,3	0,4	
Legumin aus Bohnen	51,5	7,0	14,7	26,4	0,4	
Glutencaseïn aus Weizen	51,0	6,7	16,1	25,4	0,8	
Conglutin aus Mandeln	50,5	6,8	18,2	24,1	0,4	
Emulsin	42,9	7,1	11,5	37,3	1,2	

Ueber die chemische Constitution der Albuminkörper lässt sich trotz vielfacher Untersuchungen nicht einmal eine begründete Muthmassung aufstellen. Mulder hatte die Behauptung aufgestellt, dass alle diese Körper beim Auflösen in Kalilauge und Fällen mit Säure den gleichen schwefelfreien Körper geben, dass sie daher Verbindungen dieses gleichen schwefelfreien Radicals mit verschiedenen Mengen Schwefel und zum Theil mit Phosphor seien; er nannte dieses Radical, das er dargestellt zu haben glaubte, Proteïn (von πρῶτος, der erste); daher die verschiedenen Verbindungen Proteïnstoffe. Es ist nun erwiesen, dass es keinen

Digitized by Google

Körper von der Zusammensetzung des Mulder'schen Proteïns giebt, dass das angebliche Proteïn Schwefel enthält und auch nach seiner Darstellung je verschiedene Zusammensetzung zeigt (s. S. 407). Der Bedeutung des Wortes nach ist es daher unrichtig noch von Proteïnkörpern zu reden; wenn man aber absieht von der eigentlichen Bedeutung, so kann man den Namen für diese Classe von Körpern wohl beibehalten, denn auch die anderen Namen „Albuminkörper", „Eiweisskörper" können zu Missverständnissen Veranlassung geben, da sie im engern Sinne nur einzelne zu dieser Gruppe gehörende Körper bezeichnen.

Die Proteïnkörper haben jedenfalls eine sehr complicirte Zusammensetzung, sie enthalten wahrscheinlich viele Radicale mit einander verbunden, von welchen Radicalen einige allen oder mehreren Eiweisskörpern gemeinschaftlich sind, während andere Radicale den einzelnen Arten eigenthümlich sind. Darauf deutet dies Verhalten der verschiedenen Albuminkörper hin, welche vielfach in Eigenschaften und Umsetzungen dieselben Erscheinungen neben bestimmten Verschiedenheiten zeigen. Man ist in neuerer Zeit geneigt, in den Proteïnkörpern Kohlenhydrate in Verbindung mit stickstoff- und schwefelhaltenden Körpern anzunehmen.

Die Proteïnstoffe haben nach ihrem Schwefelgehalt jedenfalls ein sehr hohes Atomgewicht; da sie häufig in der Zusammensetzung etwas veränderlich sind, und überdies nicht leicht constante Verbindungen eingehen, so lässt sich das Atomgewicht nicht feststellen, und daher auch keine bestimmte Formel berechnen; die bis jetzt aufgestellten Formeln können daher nichts angeben, als die Relation der einzelnen Eiweisskörper unter einander bezüglich der Zusammensetzung.

Die verschiedenen Eiweisskörper kommen in zwei Modificationen vor, in löslicher und in unlöslicher Form. In löslicher Modification finden sich die Eiweisskörper hauptsächlich in den Säften des Thier- und Pflanzenkörpers und gehören hier zu den wichtigsten Bestandtheilen der Nahrungssäfte. Die unlösliche Modification findet sich theils ohne bestimmte Form, theils organisirt im lebenden Körper, und nimmt wesentlichen Antheil an der Bildung der Gewebe. Einige Albuminkörper können ausserhalb des lebenden Körpers unter gewissen Umständen Krystallform annehmen; sie finden sich aber im lebenden Körper selbst nicht krystallisirt.

Die „löslichen Albuminkörper" sind in Wasser löslich; die wässerigen Lösungen hinterlassen beim Verdampfen unter 50° amorphe, meistens durchscheinende hornartige dem arabischen Gummi äusserlich ähnliche Massen, welche geruch- und geschmacklos, in kaltem Wasser löslich, in Alkohol und Aether aber unlöslich sind; sie lösen sich in sehr verdünnten Säuren und Alkalien ohne Veränderung; durch Einwirkung von starkem Alkohol und Aether, sowie durch Einwirkung starker Säuren und Alkalien gehen sie leicht in die unlösliche Modification über.

Die wässerige Lösung der Albuminkörper ist im reinen Zustande neutral; sie polarisirt links; sie wird durch Alkohol, durch Mineralsäuren,

Digitized by Google

durch Chlorwasser und Gerbsäure, sowie durch viele Metallsalze gefällt, namentlich durch die Lösungen von Kupfer, Blei, Quecksilber und Silber; die Niederschläge enthalten aber häufig die Albuminkörper schon in unlöslicher Modification. Wegen der Unlöslichkeit der Verbindungen von Metallsalzen mit Eiweisskörpern hat man die letzteren wohl als Antidot bei Vergiftungen mit Metallsalzen angewendet.

Die unlöslichen Modificationen der Proteïnstoffe sind farb- und geruchlose, amorphe, flockige, zuweilen organisirte Massen, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; sie lösen sich in starker Essigsäure und in dreibasischer Phosphorsäure; die sauren Lösungen werden durch Ferrocyan- und Ferridcyankalium gefällt. Diese Körper quellen in sehr stark verdünnten Mineralsäuren, 1 Thl. Säure auf etwa 2000 Thln. Wasser, gallertartig auf, oder lösen sich darin; durch concentrirte Säuren werden sie aus der Lösung abgeschieden.

Die Eiweissstoffe sind indifferent, im reinen Zustande vollkommen neutral, sie bilden weder mit Säuren noch mit Basen constante Verbindungen. Sie werden aus der sauren Lösung durch Platincyanür [1]) und auch durch Platinchlorid [2]) gefällt; es ist aber noch nicht festgestellt, ob diese Niederschläge durchaus constante Zusammensetzung zeigen.

Verdünnte Alkalien lösen die Eiweisskörper; auf Zusatz von Säuren werden sie mehr oder weniger verändert abgeschieden. In zugeschmolzenen Röhren mit Wasser auf 150^{0} erhitzt gehen sie in lösliche, noch nicht näher untersuchte Producte über.

Im Uebrigen zeigen die löslichen und die unlöslichen Modificationen der Eiweisskörper im Wesentlichen gleiches Verhalten und geben die gleichen Zersetzungsproducte.

Die Proteïnkörper schmelzen beim Erhitzen erst bei höherer Temperatur und unter Zersetzung; sie blähen sich auf und schwärzen sich unter Verbreitung eines unangenehmen Geruchs. Bei der trocknen Destillation bilden sich neben Wasser reichliche Mengen empyreumatischen Oels (Dippel's Oel, *Oleum animale*), Ammoniak, flüchtige Basen und Schwefelverbindungen enthaltend.

Die Blutbilder zersetzen leicht das Wasserstoffhyperoxyd unter Entwickelung von Sauerstoffgas, und sind, wenn feucht, im hohen Grade fäulnissfähig und tragen die Zersetzung auch leicht auf andere weniger fäulnissfähige Körper über, sie wirken daher wie Fermente. Bei der Fäulniss der Eiweisskörper entstehen hauptsächlich Ammoniak und flüchtige organische Basen, wie Methylamin u. a. verbunden zum Theil mit flüchtigen Fettsäuren, und Schwefelammonium, oder ähnlichen Sulfureten, daneben Leucin (Käseoxyd) und homologe Körper, Leucinimid, Tyrosin neben einem krystallisirbaren Körper vom Geruch der Faeces, und amorphe nicht genauer bekannte Körper.

---

[1]) Schwarzenbach: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 133, S. 185; Bd. 144, S. 62. Diakonow: Chem. Centralbl. 1867, S. 852. — [2]) Commaille: Chem. Centralbl. 1867, S. 585.

Digitized by Google

Bei Einwirkung von Magensaft bei einer Temperatur von 30° bis 40° erleiden die Eiweisskörper eine Umsetzung, wobei die unlöslichen Modificationen zugleich in den löslichen Zustand übergehen; es bilden sich die Peptone; diese Körper finden sich als Umwandlungsproducte der Eiweissstoffe durch die Verdauung im Magensaft und im Dünndarmsaft, nicht mehr im Chylus; die Peptone sind leicht in Wasser löslich, sie werden durch Alkohol gefällt, aber weder durch Kochen coagulirt, noch durch Säuren, durch Alkalien oder Ferrocyankalium niedergeschlagen; sie gehen mit Leichtigkeit durch thierische Membranen, polarisiren stark links.

Wie durch Magensaft werden die Eiweisskörper auch durch Pankreassaft gelöst und in Pepton verwandelt [1]).

Bei fortgesetztem Kochen der Blutbilder mit Wasser bei Zutritt von Luft findet eine mehr oder weniger vollständige Lösung statt; die Producte sind amorphe, langsam in Wasser sich lösende Körper; nach Mulder sollte sich hier durch Oxydation Trioxyproteïn bilden.

Beim Erhitzen der Blutbilder mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure erleiden sie eine weitergehende Zersetzung; es bilden sich eine Reihe flüchtiger und nicht flüchtiger Producte; nur die hierbei mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigenden Producte sind näher untersucht; es sind die flüchtigen Fettsäuren, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Capronsäure, dann Benzoesäure und die ihr nahestehende vielleicht homologe Collinsäure (s. S. 452), und die Aldehyde der flüchtigen Säuren: Acetylaldehyd, Propional, Butyral, Benzoylwasserstoff u. a. Im Rückstand sind an den Säuren gebunden Ammoniak und flüchtige Basen (Guckelberger [2]).

Beim Kochen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure bilden sich neben den genannten Producten einige Nitrile: Cyanwasserstoff und Valeronitril.

Uebermangansaures Kali in wässeriger Lösung giebt mit Eiweisskörpern gekocht Benzoesäure und überhaupt Benzoylverbindungen, Aldehyde und flüchtige Fettsäuren neben einem syrupartigen Gemenge; der Schwefel wird hierbei vollständig zu Schwefelsäure oxydirt (Städeler [3]); unter Umständen soll auch Harnstoff entstehen (Béchamp [4]).

Salpetersäure färbt die Albuminkörper gelb; beim Digeriren mit mässig verdünnter Salpetersäure bildet sich eine Lösung, welche Oxalsäure und Zuckersäure enthält, während ein gelber Rückstand bleibt; dieser enthält Xanthoproteïnsäure, $C_{72}H_{54}N_8O_{24} + NO_3$ nach Mulder, wahrscheinlich eine Nitrosäure; sie enthält aber noch etwa 1 Proc. Schwefel, ob sie im reinen Zustande schwefelfrei ist, bleibt zu

---

1) Kühne: Chem. Centralbl. 1867, S. 411. — 2) Guckelberger: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 64, S. 39. — 3) Städeler: Chem. Centralbl. 1858, S. 90. Subbotin: Ebendas. 1865, S. 593. — 4) Ebendas. 1857, S. 127.

Digitized by Google

entscheiden. Es ist ein gelber, in reinem Wasser, Alkohol und Aether nicht löslicher Körper; die wässerigen Alkalien auch Ammoniak, Kalk- und Barytwasser lösen ihn mit rothbrauner Farbe, die Metallsalze fällen diese Lösung.

Eine salpetrige Säure enthaltende Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd (1 Thl. Quecksilber, 1 Thl. Salpetersäurehydrat und $4^1/_2$ Thle. Wasser gelöst; Reagens von Millon) färbt die Eiweisskörper besonders beim Erhitzen roth. Jod färbt sie intensiv gelb.

Die wässerigen neutralen oder schwach alkalischen Lösungen der Blutbilder werden durch Einleiten von Chlorgas flockig gefällt; der Niederschlag enthält je nach Dauer der Einwirkung 6,6 bis gegen 14 Proc. Chlor; die Albuminkörper nehmen hierbei zugleich Sauerstoff aus dem Wasser auf. Mulder nahm an, dass die Proteïnstoffe bei Einwirkung von Chlor chlorigsaures Proteïn bilden, eine Annahme, welche seinen Analysen selbst nicht entspricht. Werden die gechlorten Albuminkörper mit wässerigem Ammoniak behandelt, so wird Chlor entzogen und dafür Sauerstoff aufgenommen; es bilden sich sogenannte Oxyproteïne. Wenn die Lösung der Eiweisskörper in concentrirter Salpetersäure mit hinreichend starker Salzsäure versetzt erhitzt wird, so tritt aller Stickstoff und aller Schwefel der Albuminate aus; die Producte enthalten nur noch den Kohlenstoff und Wasserstoff des Eiweiss. Beim Kochen mit den Säuren destilliren flüchtige ölartige Producte über, während nicht flüchtige Körper zurückbleiben. Unter den flüchtigen Producten, welche mit den Wasserdämpfen übergehen, findet sich ein schweres Oel von sehr starkem Geruch, welches sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol löst; mit Wasser gekocht unzersetzt destillirt, für sich erhitzt aber heftig verpufft; dieses Oel enthält Chlorazole, besonders die zwei Verbindungen $C_4H_2Cl_3(NO_4)$ und $C_4H_2Cl_2(NO_4)_2$; diese Producte reihen sich dem Chlorpikrin $(Cl_2Cl_3NO_4)$ und dem Trinitroform $C_2H(NO_4)_3$ an, und haben ähnliche Eigenschaften. Unter den durch Königswasser gebildeten nicht flüchtigen Stoffen finden sich Oxalsäure, Fumarsäure und verschiedene Chlor enthaltende Nitrokörper, welche bei weiterer Behandlung mit Königswasser flüchtige Chlorazole, und flüchtige Fettsäuren Valeriansäure u. a., geben. Unter den nicht flüchtigen Producten findet sich eine der Bichlorsalicylsäure, $C_{14}H_4Cl_2O_6$, und eine der Bichlornitrocarbolsäure, $C_{12}H_3Cl_2NO_6$, isomere Säure.

Concentrirte Salzsäure oder mässig verdünnte Schwefelsäure lösen die Eiweissstoffe beim Erwärmen unter Zersetzung; beim Kochen an der Luft färbt sich die Lösung erst blau, dann violett, zuletzt braun. Beim Kochen mit mässig verdünnter Salzsäure (1 Vol. Säure, 5 Vol. Wasser) bildet sich ein leimartiger Körper.

In concentrirter Schwefelsäure quellen die Eiweisskörper gallertartig auf, bei Zusatz von Wasser schlägt sich ein weisser Schwefelsäure enthaltender Körper nieder. Bei Gegenwart von Zuckerlösung färben sie sich mit concentrirter Schwefelsäure purpurviolett und zeigen eine ähn-

Digitized by Google

liche Reaction wie Gallensäuren; die Flüssigkeit zeigt im Spectralapparat aber nur einen Absorptionsstreifen (nicht mehrere wie bei der Gallensäure) und zeigt nicht den Dichroïsmus der Gallensäurenreaction [1]). Beim Kochen der Proteïnstoffe mit verdünnter Schwefelsäure bilden sich Ammoniak, humusartige Körper, Leucin und Homologe, Leucinimid, Glycocoll (?), Tyrosin, flüchtige Fettsäuren neben Benzoesäure oder vielleicht Bernsteinsäure.

Verdünnte Kalilauge löst Eiweisskörper schon in der Kälte; Säure scheiden sie aus dieser Lösung unverändert ab; es wird hierbei kein Schwefelkalium gebildet. Wird die alkalische Lösung auf 50° bis 60° erwärmt, so bildet sich sogleich Schwefelkalium, was sich auf Zusatz von wenig Bleisalz durch die Abscheidung von schwarzem Schwefelblei erkennen lässt; war die Lösung einige Zeit erhitzt, so fällt auf Zusatz von Säuren ein unlöslicher Körper nieder, das Proteïn von Mulder, welches aber noch Schwefel enthält, und zwar nahe ebenso viel wie der angewendete Eiweisskörper, wie nachfolgende Analysen ergeben:

	Proteïn aus:		
	Albumin	Fibrin	Caseïn
Kohlenstoff	54,0	53,1	54,6
Wasserstoff	7,1	6,9	7,1
Stickstoff	15,6	14,1	15,8
Schwefel	1,5	0,7	0,7
Sauerstoff	21,8	25,2	21,8

Es muss der Theil der Eiweisskörper, welchem der Schwefel als Schwefelkalium entzogen ward, unter Zersetzung ganz in Lösung übergegangen sein, während der nicht von der Kalilauge aufgenommene Schwefel sich mit dem unzersetzten Theil der organischen Verbindung wieder unlöslich abschied. Es scheint demnach, dass nicht aller Schwefel eines Albuminkörpers in gleicher Weise gebunden ist, denn der eine Theil lässt sich als Schwefelkalium entziehen, der andere nicht; hierin zeigen die verschiedenen Albuminkörper sich verschieden, denn während aus Albumin reichlich Schwefelkalium erhalten wird, giebt Fibrin relativ weniger, und Caseïn noch weniger Schwefelkalium.

Beim fortgesetzten Kochen mit concentrirter Kalilauge werden die Albuminkörper unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt, Säuren bringen dann keinen Niederschlag mehr hervor, die Lösung enthält Leucin und einige nicht näher untersuchte Körper, von denen Mulder einen aus der siedenden alkoholischen Lösung beim Erkalten sich abscheidenden Körper als Erythroprotid, $C_{13}H_8NO_5$, bezeichnet, und einen auch in kaltem Alkohol löslichen Körper als Protid, $C_{13}H_9NO_4$; wahrscheinlich sind diese Körper unreine Gemenge.

[1]) Zeitschrift für anal. Chem. 1868. S. 514.

Digitized by Google

Beim Schmelzen von Kalihydrat mit Proteïnstoffen entwickeln sich reichlich Ammoniak, flüchtige Basen und Wasserstoffgas und ein flüchtiger farbloser und krystallisirbarer, nach Faeces riechender Körper; im Rückstand finden sich flüchtige Säuren, Valeriansäure, Buttersäure, Essigsäure u. s. w., sowie auch Leucin und Tyrosin.

Nach dem Kochen der Eiweisskörper mit Kalilösung bildet sich auf Zusatz von etwas Kupfersalz eine violett gefärbte Lösung.

Wenn man die einzelnen Albuminkörper allen ihren Eigenschaften nach unterscheiden will, so giebt es eine ganze Reihe solcher Körper; es ist aber oft schwierig zu entscheiden, wie weit kleine Abweichungen in der Zusammensetzung und in einzelnen Eigenschaften auf Rechnung von Beimengungen oder auf andere Umstände kommen, oder wie weit sie constante Unterscheidungen bilden. Dagegen können wir gewissen Haupteigenthümlichkeiten nach die ganze Classe der Eiweisskörper in drei Gruppen bringen, die bestimmte Unterschiede geben.

1) Albumin oder Eiweiss im engern Sinne. Die lösliche Modification ist dadurch charakterisirt, dass sie bei 60° bis 70° in den unlöslichen Zustand übergeht, sie „gerinnt“ oder „coagulirt“.

2) Fibrin oder Faserstoff geht, nachdem es dem Einfluss des lebenden Organismus entzogen und nicht mehr mit den lebenden Gefässwänden in Berührung, schon bei gewöhnlicher Temperatur sogleich oder nach kurzer Zeit in den unlöslichen oder geronnenen Zustand über.

3) Caseïn oder Käsestoff gerinnt, wenn es gelöst ist, nicht oder unvollständig beim Erhitzen, leicht und vollständig durch Einwirkung von Fermenten, besonders von Lab; beim Erhitzen der Lösung an der Luft geht lösliches Caseïn an der Oberfläche der Flüssigkeit in verändertes unlösliches Caseïn über, es bildet eine Haut (wie z. B. die Milch).

Man darf nun nicht annehmen, dass es nur ein einziges Albumin, ein einziges Fibrin oder Caseïn gebe, sondern es giebt z. B. verschiedene Arten von Albumin, die in der Zusammensetzung in einzelnen Eigenschaften sich verschieden zeigen, ebenso beim Fibrin und Caseïn; jeder der Namen bezeichnet uns daher eine Gruppe sich nahestehender gleichartiger Körper, die sich ähnlich, aber nicht identisch sind. Wir finden die Glieder der einzelnen Gruppen sowohl im Thier- wie im Pflanzenreich; man kann daher auch Thieralbumin und Pflanzenalbumin, Thierfibrin und Pflanzenfibrin, Thiercaseïn und Pflanzencaseïn unterscheiden.

Die Eiweisskörper sind in physiologischer Beziehung von grosser Wichtigkeit; sie treten meistens als Hauptbestandtheil in den verschiedenen Säften und Geweben des Thierkörpers auf; sie finden sich aber auch allgemein in der Pflanze und in jedem einzelnen Organe derselben; in grösserer Menge häufig in den Samen. Sie machen einen wesentlichen Bestandtheil der Nahrungsmittel des Thieres aus, denn nur solche Nahrungsstoffe, welche Eiweisskörper enthalten, können zur Bildung von Blut, Fleisch und Geweben verwendet werden; sie tragen wesentlich auch bei zur Abscheidung der Kohlensäure aus dem Thierkörper. Der thierische

Digitized by Google

Körper vermag nicht die Albuminkörper aus einfacheren Körpern zu bilden, während die Pflanze diese Körper nicht in ihrer Nahrung fertig gebildet findet, sondern sie in ihrem Organismus aus Ammoniaksalzen, Kohlensäure und Wasser unter Einfluss gewisser Mineralsubstanzen, namentlich von Phosphaten der Alkalien und Erdalkalien, vielleicht auch von Eisen erzeugt. Die Pflanzen sind also die Erzeuger der Albuminkörper, und das Thierreich ist in dieser Beziehung von dem Pflanzenreich abhängig.

Thieralbumin und verwandte Stoffe.

Albumin.

Albumin, Eiweiss. Albumin findet sich allgemein in thierischen Flüssigkeiten, besonders in dem Weissen der Vogeleier (etwa 12 Proc.), in den Eiern der Fische, im Blutserum (etwa 7 Proc.), im Chylus, der Lymphe, in der Fleischflüssigkeit, dem Gehirn, in der Amniosflüssigkeit, in Milch, in den festen Thierexcrementen u. s. w., zuweilen im Harn, in Cystenflüssigkeiten und in anderen Bestandtheilen des Thierkörpers; kurz es findet sich im Thierkörper sehr verbreitet. Es kommt hier zunächst in löslicher Form vor, ob auch in der unlöslichen Modification, lässt sich nicht nachweisen, da wir unlösliches Albumin von anderen unlöslichen Proteïnstoffen nicht sicher unterscheiden können.

Dies Albumin verschiedenen Ursprungs hat im Wesentlichen die gleichen Eigenschaften; es zeigen sich jedoch auch in einigen Eigenschaften, selbst in der Zusammensetzung Verschiedenheiten, so dass man verschiedene Arten des Albumins unterscheiden muss.

Eieralbumin, Eier-Eiweiss. Reines Albumin, aus dem Eiweiss der hühnerartigen Vögel dargestellt, hat nach Lieverkühn die Zusammensetzung $C_{144}H_{122}N_{18}S_2O_{44}$, nach Theile $C_{148}H_{124}N_{17}S_2O_{46}$. Es ist im trocknen Zustande eine gelbliche, durchsichtige, zu weissem Pulver zerreibliche Masse, geruchlos und geschmacklos; es quillt im Wasser zuerst auf und löst sich dann, selbst wenn es trocken zuerst auf 100° erhitzt war; die Lösung ist eine nicht fadenziehende Flüssigkeit. Das reine Albumin reagirt in Lösung schwach sauer (daher „Albuminsäure“ von Graham genannt), das gewöhnliche Albumin reagirt schwach alkalisch; die Lösung zeigt die specifische Drehung — 35,5° für die Frauenhofer'sche Linie *D*. Es ist unlöslich in Alkohol und Aether; aus der wässerigen Lösung wird es durch eine nicht zu grosse Menge von verdünntem Alkohol unverändert abgeschieden.

Zur Darstellung von Albumin aus Hühnereiweiss wird dieses mit Wasser verdünnt und damit zerrieben, um die häutigen Theile abzuscheiden filtrirt, und dann unter 50° zur Trockne verdampft. Das so dargestellte Albumin ist, wenn es nicht in einer Atmosphäre von Kohlen-

Digitized by Google

säure oder Leuchtgas filtrirt und eingedampft wurde, etwas gefärbt; es enthält ferner noch Fett, Alkali, Chlornatrium und Phosphate. Durch Behandeln mit Alkohol und Aether wird das Fett entzogen; um das Eiweiss frei von Aschenbestandtheilen zu erhalten, kann man es nach dem Ansäuern mit Essigsäure der Dialyse unterwerfen, wobei reines Albumin zurückbleibt (Graham); oder das gelöste Eiweiss wird nach dem Filtriren mit Bleiessig gefällt unter Vermeidung eines Ueberschusses, worauf der Niederschlag eine kurze Zeit ausgewaschen und in Wasser vertheilt durch Kohlensäure zersetzt wird; das Filtrat wird dann nach Einleitung von etwas Schwefelwasserstoff vorsichtig auf 60° erwärmt, damit eine kleine Menge Eiweiss, indem es coagulirt, das Schwefelblei aufnimmt, worauf das farblose Filtrat in flachen Schalen bei 40° eingedampft wird.

Um reines Eieralbumin zu erhalten, wird das verdünnte Hühnereiweiss zuerst mit Kohlensäuregas behandelt, oder mit wenig Essigsäurehydrat versetzt, die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit giebt dann nach dem oben angegebenen Verfahren behandelt reines Albumin [1]).

Die wässerige Lösung von Eiweiss wird durch Schlagen oder Rühren, sowie beim Durchleiten von Gas, auch von sauerstofffreiem, in Fasern verwandelt, die sich zu Membranen vereinigen, welche als künstliches Zellgewebe bezeichnet sind, jedoch ein anderes Verhalten zeigen als eigentliches Zellgewebe [2]).

Das lufttrockne Albumin verliert bei 100° bis 130° noch etwa 12 Proc. Wasser, ohne seine Löslichkeit im Wasser zu verlieren; bei 165° fängt es an sich zu zersetzen unter Bildung von Wasser, flüchtigen Basen, Schwefelammonium, Brenzöl u. s. w.

Charakteristisch ist das Verhalten der wässerigen Albuminlösung beim Erhitzen; die nicht zu verdünnte Lösung wird bei 60° trübe, bei 75° scheidet sich coagulirtes Eiweiss als flockige Masse ab, oder die ganze Masse gerinnt; bei stark verdünnter Lösung findet das Coaguliren erst bei höherer Temperatur oder gar nicht mehr statt; wird das Alkali des Albumins zuerst durch etwas Essigsäure neutralisirt, so scheidet sich das Eiweiss vollständig ab; ein Zusatz von freiem Alkali oder auch ein Ueberschuss von Essigsäure verhindern das Gerinnen.

Wässerige Albuminlösung wird nicht durch Kohlensäure, wohl aber durch verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, durch Chlorwasser sowie durch Pyro- oder Metaphosphorsäure gefällt; die Fällung erfolgt besonders leicht durch etwas Salpetersäure, daher diese bei Prüfung auf gelöstes Eiweiss verwendet wird. Gewöhnliche dreibasische Phosphorsäure sowie organische Säuren fällen Eiweiss nur bei Zusatz von Chlornatrium, von Glaubersalz, schwefelsaurer Magnesia oder anderen Alkalisalzen; der so erhaltene Niederschlag ist in kaltem Wasser oder in

---

[1]) Hoppe-Seyler: Chem. Centralbl. 1865, S. 786. — [2]) Melsens: Journ. für prakt. Chem. Bd. 54, S. 383. Liebig u. Kopp, Jahresber. 1857, S. 531. Harting: Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Medicin Bd. 75, S. 148.

Digitized by Google

Essigsäure löslich. In concentrirter Lösung wird Albumin durch einen grossen Ueberschuss von Essigsäure gallertartig, beim Erwärmen erfolgt Lösung. Gerbsäure sowie Kreosot und Anilin fällen Eiweisslösung.

Verdünnte Alkalien fällen Albuminlösung nicht; eine verdünnte Lösung von reinem oder kohlensaurem Alkali verhindert das Gerinnen des Albumins beim Erhitzen; auf Zusatz von verdünnten Säuren, auch von organischen scheidet sich dann aber unlösliches Eiweiss ab. Wenn die alkalische Lösung von Albumin mit Chlornatrium, mit Glaubersalz oder einem andern Alkalisalz versetzt wird, so scheidet sich ein Coagulum ab, welches sich in reinem kalten Wasser löst.

Ueberschüssiges kaustisches Alkali scheidet aus wässeriger Lösung unlösliches Albumin ab. Dasselbe Verhalten zeigt überschüssiger starker Alkohol; verdünnter Alkohol fällt die wässerige Albuminlösung, der Niederschlag ist aber in Wasser löslich.

An der Luft fault Eiweiss rasch unter Entwickelung von Schwefelammonium und Bildung von Schimmel und Infusorien. Reiner Sauerstoff wirkt nicht merkbar auf Albumin ein; Ozon verwandelt es in eine dem Fibrin ähnliche Modification, später bilden sich den Peptonen ähnliche Substanzen, welche beim Kochen nicht mehr gerinnen.

Durch Einwirkung von Sauerstoff auf gelöstes Albumin (aus Eiern wie aus Blutserum) bei gelinder Wärme bildet sich eine fibrinartige Substanz (Smee)[1]).

Wird Wasserstoffgas in eine schwach alkalische Lösung von Eiweiss geleitet, so bildet sich eine hornartige dem Chondrin ähnliche Masse.

Coagulirtes Eiweiss. Pexin von Commaille[2]). Es bildet sich beim Erhitzen von gelöstem neutralen oder schwach mit Essigsäure angesäuertem Albumin. Die Bildung erfolgt in saurer Lösung beim Erhitzen unter Entwicklung von etwas Schwefelwasserstoff oder in alkalischer Lösung unter Bildung von Metallsulfuret. Das Coagulum wird durch Ausziehen mit Alkohol und Aether von Beimengungen gereinigt.

Das reine coagulirte Albumin ist weiss, undurchsichtig, elastisch, nach dem Trocknen gelblich hornartig, spröde und brüchig; es röthet Lackmus und quillt in Wasser auf, ohne sich zu lösen, in Alkohol und Aether ist es unlöslich; beim längern Kochen mit Wasser löst es sich unter Zersetzung, nach Mulder bildet sich hier ein lösliches Oxyd, Trioxydproteïn; wenn es in einem zugeschmolzenen Glasrohr mit Wasser auf 150° erhitzt wird, bildet sich eine durch Hitze nicht mehr coagulirbare Substanz. Coagulirtes Eiweiss löst sich in wässerigen Alkalien; Säuren, selbst Kohlensäure und organische Säuren fällen wieder unlösliches Albumin; es quillt in Salzlösungen nicht auf, durch Einwirkung von Magensaft bei etwa 40°, sowie durch Behandlung mit rauchender Salzsäure bildet es linksdrehende Peptone.

Coagulirtes Eiweiss fault an freier Luft unter den gewöhnlichen

[1]) Jahresber. 1863, S. 617; 1864, S. 614. — [2]) Chem. Centralbl. 1867, S. 586.

Digitized by Google

Erscheinungen, unter Bildung von flüchtigen Fettsäuren, flüchtigen Basen und einer krystallinischen, stark riechenden Substanz [1]); in Berührung mit staubfreier Luft löst es sich allmälig ohne Bildung von Schimmel oder Infusorien zu einer gelben Flüssigkeit, welche Ammoniak, Buttersäure, Valeriansäure und Schwefelsäure, aber kein Schwefelwasserstoff enthält [2]).

Lösliches Albumin verhält sich wie eine schwache Säure; es bildet mit Basen die Albuminate; die Verbindungen mit den Alkalien sind in Wasser löslich, die Verbindungen mit anderen Basen unlöslich. Im Vogeleiweiss wie im Blutserum ist eine Verbindung von Albumin mit Natron enthalten; beim Coaguliren durch Erhitzen ohne Zusatz von Säure scheidet sich alkaliärmeres Albumin ab, während ein alkalireicheres Albuminat in Lösung bleibt. — Viele Metallsalze fällen die Albuminlösung; die Niederschläge sind Verbindungen von Albumin mit der Base oder mit basischem Salz, oder Gemenge eines Säure-Albuminats und eines Basen-Albuminats; diese Niederschläge sind nicht unlöslich in überschüssigem Metallsalz oder Albumin; daher ist die Wirksamkeit des Albumins bei Vergiftungen mit Metallsalzen durchaus nicht unbedingt.

Neutrales essigsaures Blei fällt Albuminlösung nicht; Bleiessig giebt einen reichlichen, im überschüssigen Bleiessig löslichen Niederschlag; Eiweiss wird nicht durch Eisenchlorid gefällt, und verhindert sogar die Fällung des Metalloxyds durch Alkalien; Quecksilberchlorid fällt Eiweiss vollständig, der ausgewaschene Niederschlag enthält kein Chlor. Auch salpetersaures Quecksilberoxydul und Silberoxyd fällen Eiweiss, Cyanquecksilber nicht. Ferrocyankalium giebt einen weissen, Ferridcyankalium einen gelblichen Niederschlag.

Albumin-Kali, $2KO.C_{144}H_{112}N_{18}S_2O_{44}$. Die beim Mischen der concentrirten Lösungen von Eiweiss und Kali entstehende Gallerte wird durch Waschen mit Wasser von überschüssigem Kali befreit, dann in kochendem Alkohol gelöst und durch Aether aus dieser Lösung abgeschieden. Das Kali-Albuminat ist feucht in Wasser und Alkohol löslich, und wird weder durch Kochen noch durch Alkohol coagulirt. Nach dem Trocknen ist es in Wasser und Alkohol unlöslich.

Die wässerige Lösung des Kali-Albuminats wird durch die übrigen Metallsalze gefällt; die Niederschläge, meistens $MO.C_{144}H_{112}N_{18}S_2O_{44}$, sind in Wasser und Alkohol unlöslich.

Albumin-Platincyanür, $HPtCy_2.C_{144}H_{112}N_{18}S_2O_{44}$, wird durch Fällen einer schwach sauren Lösung von Albumin mit Platincyanür erhalten; es ist eine kleisterartige, nach dem Trocknen durchsichtige Masse [3]).

Bei Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat [4]) giebt Albumin, ausser Ammoniak, Leucin und Tyrosin, oxalsauren, buttersauren und

---

[1]) Bopp: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 69, S. 30. — [2]) Gunning: Zeitschrift für Chemie 1868, S. 371. — [3]) Schwarzenbach: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 133, S. 185. — [4]) Theile: Chem. Centralbl. 1867, S. 305.

Digitized by Google

valeriansauren Salzen und einigen anderen Substanzen einen in 90grädigem Alkohol löslichen amorphen Körper $C_8H_9NO_7$, und einen in 90grädigem wie in absolutem Alkohol unlöslichen, dem Glycocoll homologen Körper $C_3H_9NO_4$.

Paralbumin [1]) ist bis jetzt nur in Ovarialcysten, aber nicht selten gefunden. Es unterscheidet sich von gewöhnlichem Albumin durch die zähe fadenziehende Beschaffenheit der Lösung; sein specifisches Drehungsvermögen ist in schwach alkalischer Lösung — 60°; es wird durch Essigsäure und selbst durch Kohlensäure aus verdünnten Lösungen gefällt; es wird auch durch Alkohol gefällt, der Niederschlag löst sich beim Digeriren in Wasser von 35° vollständig; durch schwefelsaure Magnesia wird es nicht gefällt.

Ein ähnlicher Körper ist das Metalbumin [2]), dessen zähe dicke Lösung, mit Wasser verdünnt, durch Alkohol gefällt wird, der Niederschlag löst sich in warmem Wasser, die Flüssigkeit wird beim Sieden trübe, doch entsteht auch bei Zusatz von Essigsäure kein Coagulum.

Nicht alles im Eiweiss der Eier verschiedener Vögel enthaltene Albumin ist identisch; es scheint, dass jedoch im Eiweiss der hühnerartigen Vögel die gleiche Art von Albumin enthalten ist. Im Eiweiss der Schwimmvögel und Waldvögel ist ein nach dem Verdünnen mit Wasser durch Erhitzen nicht coagulirendes, durch Salpetersäure fällbares Eiweiss enthalten, während das Eiweiss der Raubvögel und einiger anderer Familien beim Kochen und auch durch Salpetersäure nicht coagulirt [3]).

Vitellin, Albumin des Eigelbs (der Hühner). Es ist im Eidotter in gelöster Form enthalten, gemengt mit Farbstoff und Fett; durch Schütteln von Eigelb mit Wasser wird es mit den Beimengungen erhalten und lässt sich von ihnen nicht trennen, ohne es in die unlösliche Modification überzuführen. Es löst sich in verdünnter Chlornatriumlösung (1 Thl. Chlornatrium auf 10 bis 12 Thle. Wasser) und wird durch Verdünnen mit Wasser gefällt; in Lösung coagulirt es bei 70°; es wird durch Alkohol und Mineralsäuren gefällt, nicht durch neutrales Blei- oder Kupfersalz.

Wird gekochtes Eigelb bei 100° getrocknet und gepulvert, mit Alkohol und Aether ausgezogen, so bleibt coagulirtes Vitellin, welches ganz die Eigenschaften von coagulirtem Albumin zeigt.

Vitellin ist vielleicht ein Gemenge von Albumin mit Caseïn; schüttelt man Eigelb mit Wasser und Aether, so zeigt die wässerige Lösung ganz das Verhalten von Albumin, das Coagulum das des Caseïns (Lehmann) [4]). Nach neueren Angaben verhält Vitellin sich ganz ähnlich wie Myosin (s. S. 422).

---

[1]) Scherer: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 82, S. 135. Hoppe-Seyler: Chem. Centralbl. 1865, S. 788. — [2]) Scherer a. a. O — [3]) Valenciennes u. Fremy: Annal. de chim. et phys. [3] Bd. 50, S. 138. — [4]) Vergl. Diakonow: Chem. Centralbl. 1867, S. 852.

Digitized by Google

Blutalbumin, Serumalbumin, Serosin, Serin. Es findet sich neben anderm Albumin im Blutserum der Wirbelthiere, in der Lymphe und Chylus, in geringer Menge in der Milch, reichlicher im Colostrum, in manchen pathologischen Producten z. B. im Harn bei Nierenkrankheiten. Es enthält etwas weniger Schwefel als Eieralbumin; in Lösung ist das specifische Drehungsvermögen — 56°; in neutraler Lösung coagulirt es bei 72°, in saurer oder salzhaltender Lösung bei niedrigerer Temperatur; es wird durch verdünnte Schwefelsäure und durch schwefelsaure Magnesia in der Kälte nicht gefällt; Alkohol scheidet es aus der wässerigen Lösung ab; der Niederschlag wird erst bei längerer Berührung mit Alkohol in Wasser unlöslich.

Das reine Blutalbumin wird aus Blutserum oder Hydroceleflüssigkeit erhalten, indem man die Lösung mit dem 20fachen Wasser verdünnt, mit Kohlensäure behandelt und die nach dem Filtriren bei 40° concentrirte Lösung durch Dialyse oder durch Fällung mit Bleiessig, wie beim Albumin beschrieben, von den beigemengten Salzen trennt.

Concentrirte Salzsäure fällt Serin, ein Ueberschuss löst es; durch Zusatz von Wasser wird dann ein Niederschlag erhalten, der alle Eigenschaften des salzsauren Syntonins zeigt, während peptonartige Körper in Lösung bleiben [1]).

Auch die Thiermilch, besonders das Colostrum, enthält Albumin, welches beim Erhitzen des Filtrats nach der Abscheidung des Caseïns mit etwas Essigsäure gerinnt (Lactalbumin); und einen beim Erhitzen nicht gerinnenden Eiweisskörper das Lactoproteïn (s. S. 429).

Albumin findet wegen seiner Gerinnung Anwendung zum Klären von Flüssigkeiten, namentlich wird es deshalb in der Zuckerraffinerie zur Darstellung vollkommen klarer Lösungen verwendet. Es dient ferner in der Kattundruckerei zum Befestigen unlöslicher Farben, wie Ultramarin u. dergl. auf der Faser; man wendet hier theils Eieralbumin aus Vogeleiern, theils Blutalbumin an, ersteres namentlich für hellere, letzteres für dunklere Farben. Man erhält das getrocknete Albumin, indem man das Eiweiss oder das Blutwasser in flachen Schüsseln im warmen Luftstrome bei etwa 30° bis 40° abdampft. Das Albumin wird mit Dextrin, Stärkmehl und ähnlichen Substanzen verfälscht.

Hämoglobin.

Hämatoglobulin. In dem Blut der Wirbelthiere finden sich als wesentliche Bestandtheile kleine rothgefärbte Körperchen, die Blutkügelchen, welche bei verschiedenen Thieren unter dem Mikroskope verschiedene Form und Grösse zeigen. Die Blutkügelchen des Menschen sind rundlich von etwa $^1/_{133}$ Millimeter Durchmesser, die des Frosches (Fig. 1) sind oval; sie bilden biconvexe dünne Scheiben, nach dem grössern Durch-

[1]) Hoppe-Seyler: Chem. Centralbl. 1865, S. 785.

Digitized by Google

messer etwa $^1/_{45}$ Millimeter lang; sie enthalten in einer dünnen Membran eine rothgefärbte Flüssigkeit eingeschlossen. Die Blutkügelchen

Fig. 1.



halten sich im Blutserum längere Zeit unverändert; im Wasser quellen sie durch Eindringen von Flüssigkeit auf und zerplatzen.

Wird Blut mit gesättigter Glaubersalzlösung gemischt und nach dem Absetzen filtrirt, so bleiben die Blutkügelchen auf dem Filter zurück. Diese bestehen bei Menschen und vielen Säugethieren hauptsächlich aus Hämoglobin, während bei Vögeln und manchen Säugethieren noch wesentliche Mengen von Eiweissstoffen beigemengt sind.

Das Hämoglobin ist der Farbstoff des Blutes vieler Thiere, wahrscheinlich aller Wirbelthiere; es enthält 54,2 Thle. Kohlenstoff, 7,2 Thle. Wasserstoff, 16,0 Thle. Stickstoff, 0,6 Thle. Schwefel, 21,6 Thle. Sauerstoff und 0,4 Thle. Eisen. Dieser Farbstoff kann aus dem Blut vieler Thiere krystallisirt erhalten werden, sobald die beigemengten Eiweisskörper abgeschieden sind. Zur Darstellung des krystallisirten Hämoglobins wird 1 Vol. durch Schlagen defibrinirtes Blut mit 1 Vol. kaltem Wasser und $^1/_2$ Vol. Alkohol gemischt bei 0° hingestellt, nach 24 Stunden haben sich die Krystalle abgesetzt. Sie bilden bald Tetraëder, bald Prismen, vier- oder sechsseitige oder rhombische Tafeln. In gewissen Richtungen zeigen sie sich bläulichroth, in anderen scharlachroth; sie enthalten Krystallwasser, welches im Vacuum zum Theil entweicht; sie lösen sich in nahe 50 Thln. kaltem Wasser mit blutrother Farbe, etwas leichter bei Gegenwart von Eiweiss oder von kohlensaurem Natron. Die verdünnte wässerige Lösung zeigt im Spectroskop zwei breite Absorptionsstreifen zwischen den Linien *D* und *E* des Sonnenspectrums (im gelben und grünen Theil), und zwar zeigt sich der eine Streifen näher bei *D*, der andere näher bei *E* (um 4 und um 19 Thle. von *D* entfernt, wenn man den Raum zwischen *D* und *E* in 26 Thle. theilt); diese Absorptionsstreifen sind noch sichtbar in einer kaum noch gefärbten Lösung von 1 Thl. Hämoglobin in 10000 Thln. Wasser bei einer Dicke der Schichte von 10 Millimetern.

Digitized by Google

Die wässerige Lösung von Hämoglobin wird durch Alkohol, durch Salpetersäure und Kohlensäure gefällt, nicht durch Schwefelsäure oder Salzsäure; Ammoniak und Essigsäure lösen das Hämoglobin, concentrirte Kalilauge nicht.

Wird Hämoglobin in Wasser von etwa 30° gelöst, und die Lösung mit $^1/_4$ Vol. Alkohol versetzt auf 0° oder besser auf — 10° bis — 20° erkältet, so krystallisirt es unverändert; werden die Krystalle nach dem Abpressen der Mutterlauge bei 0° über Schwefelsäure getrocknet, so bilden sie ein hellziegelrothes Pulver, welches kurze Zeit bei 100° getrocknet 3 bis 4 Proc. Wasser, ohne sich zu zersetzen, verliert. Im feuchten Zustande bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es sich leicht, schon beim Trocknen über Schwefelsäure, und ebenso in concentrirter Lösung, weniger rasch in verdünnter Lösung und bei 0°, besonders wenn die Lösung schwach alkalisch ist und etwas Eiweiss enthält.

Die Zersetzung von Hämoglobin erfolgt im feuchten Zustande über 100°, oder in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur; sie erfolgt rasch bei Abschluss von Luft und bei Gegenwart von Kohlensäure, langsamer selbst bei Gegenwart von Ozon. Die zersetzte Masse ist schmutzigbraun und enthält einen in Wasser mit dunkelbrauner Farbe leicht löslichen Körper, dessen Gegenwart die Krystallisation des unzersetzten Hämoglobins hindert; bei der Lösung des zersetzten Farbstoffs in Wasser bleibt ein unlöslicher, in Kochsalzlösung aufquellender, dem Fibrin ähnlicher Körper.

Die dunkelbraune wässerige Lösung des zersetzten Hämoglobins ist schwach sauer; sie enthält etwas Ameisensäure, Buttersäure und auch nicht flüchtige Säure; sie wird weder durch kohlensaures Kali noch durch Essigsäure gefällt, durch Erhitzen aber coagulirt; sie enthält Methämoglobin, eine Verbindung von einem dem Serumalbumin ähnlichen Eiweisskörper mit einem von Hämatin verschiedenen Farbstoff, der in Wasser und verdünnten Säuren löslich ist (Hoppe).

Durch Einwirkung von Alkalien und von Säuren, auch von Essigsäure und Weinsäure wird Hämoglobin leicht in Globulin und den Farbstoff des Bluts, Hämatin (der Rechnung nach nahe 5 Proc. desselben betragend), gespalten.

Hämatin, $C_{96}H_{51}Fe_3N_6O_{18}$, als Blutroth oder Blutfarbstoff bezeichnet, ist der eisenhaltende Bestandtheil der Blutkörperchen; er findet sich als Zersetzungsproduct des Hämoglobins wohl in alten Blutextravasaten.

Zur Darstellung von reinem Hämatin wird krystallisirtes Hämoglobin mit etwas Kochsalz und einem grossen Ueberschuss von Eisessig zersetzt; es bilden sich Krystalle von Chlorwasserstoff-Hämatin (Hämin), diese werden in Ammoniak gelöst, nach dem Eindampfen mit Wasser ausgewaschen und der Rückstand getrocknet.

Um direct aus Blut Hämatin darzustellen, wird frisches defibrinirtes Blut nach Zusatz von Kochsalzlösung (1 Thl. concentrirter Lösung mit

Digitized by Google

etwa 10 Thln. Wasser verdünnt) filtrirt; die auf dem Filter bleibenden Blutkörperchen werden getrocknet und mit Eisessig behandelt, bis alle Flocken gelöst sind; nach dem Verdünnen mit Wasser scheiden sich Häminkrystalle ab. Um sie zu reinigen, werden sie in Alkohol gelöst, der über kohlensaurem Kali gestanden hat; das nach Zusatz von Essig ausgefällte Hämatin wird unter Erwärmen in Eisessig nach Zusatz von etwas Kochsalz gelöst, worauf beim Erkalten die Chlorwasserstoffverbindung krystallisirt, welche, wie angegeben, durch Ammoniak zersetzt wird.

Hämatin ist ein blauschwarzer, metallisch glänzender amorpher Körper, der zerrieben ein braunes Pulver giebt; es ist geschmacklos, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; es löst sich leicht in wässerigem und weingeistigem Alkali, auch in Ammoniak; die alkalischen Lösungen sind in dünneren Schichten olivengrün, in dickeren Schichten roth.

Chlor zerstört Hämatin; concentrirte Schwefelsäure löst es; wird die Lösung in Wasser gebracht, so scheidet sich ein Zersetzungsproduct vom Ansehen des unveränderten Hämatins ab; dieser Körper ist aber eine eisenfreie Sulfosäure, welche leicht löslich in Alkalien, aber fast ganz unlöslich in verdünnten Säuren ist.

Hämatin verbindet sich mit Mineralsäuren; mit Salzsäure bildet es salzsaures Hämatin, $C_{96}H_{51}Fe_3N_6O_{18}.HCl$, welche Verbindung man als Hämin bezeichnet, und wie oben angegeben, aus den Blutkörperchen oder dem Hämoglobin direct krystallisirt erhält; durch Verbindung von reinem Hämatin mit Salzsäure wird die Verbindung amorph erhalten.

Das krystallisirte Hämin bildet blauschwarze rhombische Blättchen, die im durchfallenden Licht schmutzigbraun sind; sie sind in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich; in Essigsäure etwas löslich; sie lösen sich in Salzsäure, leichter noch in wässerigen Alkalien. Durch Schwefelsäure werden sie zersetzt unter Abscheidung von Salzsäure.

Das Hämoglobin nimmt verschiedene gasförmige Körper in eigenthümlicher Weise auf. So enthält das Hämoglobin des Bluts Sauerstoffgas in loser Verbindung; 100 Grm. Hämoglobin nehmen gegen 0,180 Grm. Sauerstoff auf; es ist hier chemisch gebunden, denn es giebt mit Stickoxyd nicht untersalpetrige Säure und entweicht im Vacuum unvollständig. Doch ist es nur in loser Verbindung, denn es wird schon durch Einleiten von Kohlensäure ausgeschieden, wobei wahrscheinlich gleichzeitig Oxydationsproducte sich bilden. Durch Schütteln mit Schwefelammonium wird dem sauerstoffhaltenden Hämoglobin oder Oxyhämoglobin der Sauerstoff entzogen; im Spectroskop zeigt sich dann etwa in der Mitte zwischen *D* und *E* ein Absorptionsstreifen. Nach dem Schütteln mit Sauerstoff zeigt sich wieder die optische Reaction des Oxyhämoglobins. — Beim Einleiten von Kohlenoxydgas nimmt das Hämoglobin unter Abgabe von Sauerstoff dieses Gas auf; 100 Grm. Hämoglobin etwa 0,012 bis 0,015 Grm.; dieses Kohlenoxyd-Hämoglobin wird auf Zusatz von Weingeist in Krystallen abgeschieden, die etwas mehr bläulich sind als das sauerstoffhaltende Oxyhämoglobin; beim Erhitzen oder im Vacuum

Digitized by Google

entweicht das Kohlenoxydgas. Das Kohlenoxyd haltende Blut zeigt fast genau die gleichen Absorptionsstreifen wie sauerstoffhaltendes Blut, auf Zusatz von Schwefelammonium verschwinden sie bei letzteren nach einigen Minuten, bei ersteren noch nicht in einigen Tagen.

Das kohlenoxydhaltende Hämoglobin nimmt beim Einleiten von Stickoxydgas dieses auf, während Kohlenoxydgas entweicht.

Cyanwasserstoffsäure verbindet sich mit Hämoglobin, ohne es zu zerstören und ohne den damit verbundenen Sauerstoff abzuscheiden; die Lösung ist gelblich und coagulirt beim Erwärmen. Auch Cyankalium verbindet sich mit Hämoglobin, wobei der Sauerstoff des Oxyhämoglobins nicht abgeschieden wird, sondern noch in eine festere Verbindung übergeht. Die Lösung coagulirt nicht beim Erhitzen. Aehnlich wie Cyankalium verhält sich Cyanquecksilber. Blausäure und die Cyanmetalle wirken wahrscheinlich gerade dadurch so rasch tödtlich, dass sie den im Blut vorhandenen Sauerstoff binden und dem Hämoglobin die Fähigkeit nehmen Sauerstoff wieder aufzunehmen. Auf optischem Wege unterscheidet sich Cyanwasserstoff-Hämoglobin von dem sauerstoffhaltenden Körper nicht, oder wenigstens nicht deutlich. Ein eigenthümliches Verhalten zeigen die Blutkörperchen bei Gegenwart von Blausäure gegen Wasserhyperoxyd; reine Blutkörperchen zersetzen Wasserstoffhyperoxyd unter lebhafter Entwickelung von Sauerstoffgas; bei Gegenwart selbst von Spuren Blausäure färben sich die Blutkörperchen auf Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd braun ohne es zu zersetzen; man kann daher durch Wasserstoffsuperoxyd selbst Spuren von Blausäure im Blut leicht nachweisen [1]).

Die Fähigkeit des Hämoglobins zu krystallisiren und sein chemisches und optisches Verhalten, die Bildung von krystallisirtem Hämin, sind Eigenschaften, welche es leicht erkennen lassen, und da es sich leicht abscheiden lässt, dient es zur Erkennung von geringen Mengen Blut. Ob übrigens das Hämoglobin aus verschiedenem Blut chemisch durchaus identisch ist, kann wenigstens nicht bestimmt behauptet werden [2]).

Globulin.

Globin, Krystallin, Blutcaseïn. Der in der Krystalllinse des Auges vorkommende Albuminkörper, das Krystallin, welcher mit dem durch Spaltung von Hämoglobin (s. S. 416) erhaltenen Globulin als identisch angenommen wird. Es wird aus der Krystalllinse des Auges durch Eindampfen unter 50° dargestellt, sowie durch Spaltung von Hämoglobin mittelst Alkalien oder Säuren.

---

[1]) Schönbein: Buchn. N. Repert. Bd. 16, S. 605. — [2]) Hoppe-Seyler: Chem. Centralbl. 1862, S. 170; 1864, S. 582; 1865, S. 771, 776 u. 779; 1867, S. 689. Chem. Zeitschr. 1868, S. 243. Jahresber. 1864, S. 653; 1865, S. 664, 665 u. 668; 1866, S. 741. Gwosdew: Chem. Centralbl. 1866, S. 1027.

Digitized by Google

Das Globulin zeigt viele Aehnlichkeit mit Eiweiss; es gerinnt aber erst bei 93°; mit Essigsäure versetzt gerinnt die Lösung bei 53°; diese Lösung gerinnt auch schon auf Zusatz von Ammoniak.

Wahrscheinlich ist Globulin ein Gemenge verschiedener Eiweisskörper.

Fibrin und verwandte Stoffe.

Blutfibrin.

Im Blut des lebenden Thierkörpers ist Fibrin im löslichen Zustande (s. unten Plasmin u. s. w.); sobald das Blut aus dem Thierkörper genommen ist, und ebenso bald nach Eintritt der Todtenstarre bildet sich unlösliches Fibrin; lässt man das Blut, sowie es aus der Ader kommt, kurze Zeit stehen, so erfolgt die Abscheidung des unlöslich gewordenen Fibrins meistens schon nach wenigen Minuten, das Blut „gerinnt"; es scheidet sich das unlösliche Fibrin gemengt mit den Blutkörperchen als dunkelrothe, elastische, gallertartige Masse als Blutkuchen ab; dieser trennt sich von der gelblichen Flüssigkeit, dem Blutserum.

Das Gerinnen des Fibrins wird durch neutrale Salze (Chlornatrium, Glaubersalz) verlangsamt, durch grössere Mengen selbst verhindert; mit concentrirter Salzsäure versetztes Blut gerinnt meistens bald nach dem Verdünnen mit Wasser, besonders mit Brunnenwasser, oder bei Gegenwart faulender Stoffe.

Das unlösliche Blutfibrin, Blutfaserstoff, wird aus dem Blutkuchen des geronnenen Bluts durch Auswaschen und Auskneten des zerschnittenen und in Leinwand eingebundenen Kuchens unter Wasser erhalten, indem hier die löslichen Theile ausgezogen und die Blutkügelchen fortgeschwemmt werden, wobei dann Fibrin faserig zurückbleibt.

Besser ist es, das frisch gelassene noch nicht geronnene Blut mit einem Stab zu schlagen oder stark zu rühren; das Fibrin scheidet sich dann in weissen Fäden ab, die sich leicht an den Stab hängen und durch wiederholtes Abwaschen mit Wasser von den adhärirenden Blutkörperchen gereinigt werden. Nach dem Trocknen wird das Fibrin mit Alkohol und Aether behandelt, um Fett und andere fremde Substanzen auszuziehen.

Das frisch dargestellte, noch feuchte Fibrin bildet weisse oder gelbliche weiche elastische, geruch- und geschmacklose Fasern, welche in Wasser, Alkohol oder Aether ganz unlöslich sind; beim Trocknen verlieren die Fasern etwa 80 Proc. Wasser und bilden dann eine gelbliche hornartige, durchscheinende Masse, die in Wasser aufquillt, ohne aber die frühere elastische Beschaffenheit anzunehmen. Es löst sich in Essigsäure und in verdünnten Alkalien. In stark verdünnter Salzsäure (1 Thl. Säure auf 1000 Thle. Wasser) quillt es zu einer durchscheinenden Masse auf,

Digitized by Google

ohne sich zu lösen; auf Zusatz von stärkerer Säure schrumpft die Masse ein, quillt aber in reinem Wasser wieder auf. In einer verdünnten Lösung von Alkalisalzen, besonders von Salpeter (auf 3 Thle. feuchtes Fibrin 1 Thl. Salpeter), löst sich Fibrin bei 30° bis 40° meistens in einigen Tagen auf, schneller bei Zusatz von etwas kaustischem Kali; die zuerst gelatinöse Masse wird später flüssig und verhält sich dann wie eine Albuminlösung, indem sie beim Erhitzen gerinnt und durch Säure gefällt wird. Manches Fibrin zeigt nicht die Löslichkeit in Salpeter; namentlich Fibrin aus arteriellem oder krankhaftem Blut, besonders aus Ochsenblut löst sich häufig nicht, während Fibrin aus normalem venösen Blut sich leicht löst.

Beim Kochen mit Wasser wird Fibrin unter Entwicklung von etwas Ammoniak zersetzt und theilweise gelöst; die Lösung enthält leim- und eiweissartige Substanzen. In einer zugeschmolzenen Röhre mit Wasser auf 150° erhitzt löst Fibrin sich grösstentheils; die schleimige Lösung wird durch Säuren gefällt; der durch Essigsäure hervorgebrachte Niederschlag wird durch einen Ueberschuss der Säure wieder gelöst. Lässt man Fibrin mit Wasser übergossen in einer verschlossenen Flasche bei mässiger Wärme einige Zeit stehen, so zersetzt es sich und geht in Lösung; die Masse riecht dann nach faulem Käse und enthält flüchtige Fettsäuren und Ammoniaksalze; die Flüssigkeit gerinnt beim Erhitzen und das Coagulum zeigt die Zusammensetzung des geronnenen Blutalbumins.

Feuchtes Fibrin nimmt leicht Sauerstoff aus der Luft auf und bildet Kohlensäure; an der Luft fault es leicht, die gewöhnlichen Producte bildend. Zu Wasserstoffhyperoxyd gebracht bewirkt es lebhafte Entwicklung von Sauerstoff.

Das getrocknete oder mit absolutem Alkohol behandelte Fibrin zeigt sich verschieden; es oxydirt sich nicht an der Luft und zersetzt Wasserstoffhyperoxyd nicht; es verhält sich überhaupt mehr wie coagulirtes Albumin, von dem es sich in der Zusammensetzung durch einen geringeren Gehalt an Kohlenstoff und grösseren Gehalt an Stickstoff unterscheidet.

Plasmin.

Fibrinogene und fibrinoplastische Substanz. Nach Denis [1]) enthält das Blut lösliches Fibrin oder Plasmin; wird frisches Menschenblut mit $^1/_7$ seines Volums, Ochsen- oder Kalbsblut mit dem zweifachen Volum gesättigter Glaubersalzlösung versetzt und die über dem Blutkörperchen stehende Flüssigkeit abfiltrirt, so scheidet sich aus dem Filtrat nach Zusatz von gepulvertem Kochsalz Plasmin in weissen Flocken ab; es ist in reinem Wasser löslich, durch Trocknen bei 100°, sowie durch Einwirkung von wässerigen Säuren und Alkalien wird es unlöslich; aus verdünn-

[1]) Denis: Jahresber. 1861, S. 795.

Digitized by Google

ter Lösung scheidet es sich bei Abschluss wie bei Zutritt von Luft bei gewöhnlicher Temperatur rasch als gallertartige Masse ab.

Nach Schmidt und Hoppe [1]) enthält das circulirende Blut nicht Fibrin oder Plasmin, sondern zwei gelöste Eiweisskörper, fibrinogene und fibrinoplastische Substanz, welche, wenn sie in neutraler Lösung nicht mehr mit den lebenden Gefässwänden in Berührung und daher dem Lebenseinfluss entzogen sind, sich unter gewissen Umständen zu unlöslichem Fibrin vereinigen. Das Blutserum wie die Blutkügelchen enthalten hauptsächlich fibrinoplastische und wenig fibrinogene Substanz; Transsudate, Chylus und Lymphe, enthalten vorwaltend die letztere Substanz.

Wird fibrinfreies Blutserum mit Transsudaten, mit Lymphe oder Chylus, zusammengebracht, so erfolgt bald das Gerinnen durch Abscheidung des unlöslichen Fibrins. Aus 20fach verdünntem Blutserum kann durch Kohlensäure oder wenig Essigsäure die fibrinoplastische Substanz, und aus Hydroceleflüssigkeit in gleicher Weise fibrinogene Substanz gefällt werden; wird die eine dieser Substanzen, in ganz verdünnter Chlornatriumlösung gelöst, mit der andern Substanz gemischt und die Flüssigkeit in mässige Wärme gebracht, so erfolgt bald Gerinnung durch Abscheidung von Fibrin.

Musculin.

Syntonin, Muskelfibrin [2]). Dieser Körper, nach Boedecker $C_{144}H_{112}N_8SO_{22}$, bildet sich bei der Verdauung im Magen, wie auch bei der künstlichen Verdauung mit Magensaft als erstes Product der Umwandlung eiweissartiger Körper (Parapeptone von Meissner), welches dann weiter in Peptone übergeht; es entsteht auch aus Albuminkörpern bei kurz dauernder Einwirkung starker Salzsäure, sowie durch Umwandlung von in verdünnter Salzsäure gelöstem Myosin. Musculin bildet den Hauptbestandtheil des unlöslichen Theils der Muskelfasern. Diese bestehen aus zu Bündeln vereinigten, äusserst feinen Fäserchen, zwischen welche sich Nerven, Bindegewebe, Blutgefässe und andere Capillare verzweigen; sie reagiren sogleich nach erfolgter Todesstarre sauer, nicht im lebenden Zustande; durch Auswaschen mit kaltem Wasser lösen sich daraus Kreatin, Kreatinin, Xanthin, Sarkin, Inosit, Fleischmilchsäure, eiweissartige Körper, sogenannte Extractivstoffe und verschiedene Salze, während die Muskelfaser und andere unlösliche Theile zurückbleiben. Es ist nicht wahrscheinlich, dass alle einzelnen Fäserchen chemisch identisch sind, doch fehlt hier ein bestimmter Nachweis.

Zur Darstellung von Syntonin wird fein zerschnittenes fettfreies

---

[1]) Alex. Schmidt: Reichert's u. Dubois Reymond's Arch. 1861, S. 545; 1862, S. 428. Hoppe-Seyler: Chem. Centralbl. 1865, S. 789. — [2]) Hoppe: Zeitschr. für analyt. Chem. Bd. 3, S. 428. Chem. Centralbl. 1865, S. 788.

Digitized by Google

Muskelfleisch mit kaltem Wasser ausgewaschen, der Rückstand mit sehr verdünnter Salzsäure (1 Thl. Säure auf 1000 Thle. Wasser) übergossen, und die Lösung nach dem Filtriren mit kohlensaurem Natron genau neutralisirt; die Flüssigkeit erstarrt dann zu einer opalisirenden Gallerte, aus welcher sich das Syntonin beim Stehen allmälig in weissen Flocken absetzt; durch Abwaschen mit Wasser, danach mit Alkohol und Aether wird es gereinigt.

Aus Fibrin oder coagulirtem Eiweiss wird es dargestellt durch Lösen in rauchender Salzsäure und Fällen des Filtrats mit Wasser; der Niederschlag wird nach dem Abpressen in Wasser gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von kohlensaurem Natron gefällt.

Syntonin bildet frisch gefällt eine weisse gallertartige flockige Masse; es ist unlöslich in Wasser, und auch in verdünnter und concentrirter Chlornatriumlösung; es löst sich in verdünnter Salzsäure und in sehr verdünnten Alkalien, auch in Kalkwasser; mit starker Essigsäure giebt es eine in Wasser nicht vollständig lösliche Gallerte; die Lösung in Salzsäure zeigt für gelbes Licht ein Drehungsvermögen — 72°; beim Erhitzen nimmt das Rotationsvermögen zu.

Die alkalische Lösung wird durch Salpetersäure und Chromsäure, sowie durch Zusatz neutraler Alkalisalze gefällt, beim Kochen auch durch Chlorcalcium und schwefelsaure Magnesia; die Auflösung in Kalkwasser gerinnt beim Kochen für sich.

Myosin.

Ein Hauptbestandtheil des durch Todtenstarre geronnenen Muskelbündelinhalts. Man stellt es aus zerkleinerten Muskeln durch vollständiges Auswaschen mit kaltem Wasser dar, und Behandeln des abgepressten unlöslichen Rückstandes mit einer Mischung von 2 Vol. Wasser und 1 Vol. gesättigter Kochsalzlösung; die nach längerem Stehen erhaltene Flüssigkeit wird durch Leinwand filtrirt und langsam in Wasser gegossen oder durch Zusatz von gepulvertem Chlornatrium ausgefällt.

Myosin ist unlöslich in Wasser und in concentrirter Kochsalzlösung; in verdünnter Chlornatriumlösung löst es sich zu einer schleimigen Flüssigkeit; es löst sich auch in verdünnten Alkalien und in verdünnter Salzsäure, in diesen Lösungen wandelt es sich beim Stehen in Syntonin um; die saure Lösung gerinnt beim Erhitzen um so leichter, je saurer sie ist [1]).

Inosinsäure, $C_{20}H_{14}N_4O_{22}$.

Ein in geringer Menge vorhandener Bestandtheil der Fleischflüssigkeit. Die in Wasser lösliche Säure findet sich in der Mutterlauge der

---

[1]) W. Kühne: Untersuchungen über das Protoplasma, Leipzig 1864. Hoppe: Chem. Centralbl. 1865, S. 789.

Digitized by Google

Fleischflüssigkeit von der Darstellung des Kreatins; auf Zusatz von Alkohol scheiden sich das Kali- und Barytsalz dieser Säure ab; durch Zusatz von Chlorbarium erhält man das reine Barytsalz, und daraus durch Schwefelsäure die reine Inosinsäure. Die Säure wird als syrupartige Masse erhalten, welche auf Zusatz von Alkohol sich in eine feste, harte, nicht krystallinische Masse verwandelt; sie schmeckt fleischbrühartig, reagirt stark sauer und löst sich in Wasser, aber nicht in Alkohol oder Aether; die Säure zersetzt sich durch stärkeres Erhitzen, wie auch durch längeres Sieden der wässerigen Lösung.

Die inosinsauren Alkalien sind in Wasser löslich und krystallisirbar, sie reagiren neutral. Das Barytsalz, $2\,BaO.C_{20}H_{12}N_4O_{20} + 14\,HO$, krystallisirt in vierseitigen perlmutterglänzenden Blättchen, die in Wasser schwer löslich, in Alkohol unlöslich sind.

Blut, Fleisch, Fleischextract.

Als Anhang geben wir die mittlere Zusammensetzung von Blut und von Fleisch. 100 Thle. venöses Menschenblut enthalten in 100 etwa 20 Trockensubstanz und 80 Wasser, oder 40 bis 50 Thle. Blutkörperchen auf 60 bis 50 Thle. Plasma. Nach Schmidt enthielt das Blut eines 30jährigen Mannes 21,1 Trockensubstanz und 78,8 Wasser; das einer 30jährigen Frau 17,5 Trockensubstanz und 82,5 Wasser.

100 Thle. Blut eines Mannes (I.), und einer Frau (II.) enthielten:

	I.	II.
Hämatin	0,74	0,70
Globulin	15,22	11,31
Anorganische Salze	0,37	0,35
Fibrin	0,39	0,19
Albumin und Extractivstoff	3,99	4,48
Anorganische Salze	0,41	0,50
Wasser	78,88	82,47

Die Asche enthält:

	I.	II.
Chlorkalium	0,20	0,16
Schwefelsaures Kali	0,02	0,02
Phosphorsaures Kali	0,12	0,08
Phosphorsaures Natron	0,05	0,03
Chlornatrium	0,27	0,34
Natron	0,09	0,18
Phosphorsaure Erdalkalien	0,03	0,04

Digitized by Google

100 Thle. Rinderblut enthalten:

Serum	Albumin	6,20
	Fett	0,01
	Extractivstoff	2,14
	Asche	0,65
Blut-kuchen	Fibrin	0,75
	Hämatin	2,52
	Fett und Asche	0,01
	Wasser	87,72

100 Thle. Pferdeblut enthalten:

Plasma	6,1
Wasser	61,2
Blutkörperchen	14,2
Wasser	18,5

Das Blut enthält Gas gelöst, Sauerstoffgas, Stickstoff und Kohlensäure; diese Gase lassen sich durch Verminderung des Luftdrucks oder Durchleiten eines anderen Gases z. B. von Wasserstoffgas austreiben; beim Hinzubringen von Weinsteinkrystallen wird dann noch die gebundene Kohlensäure ausgetrieben; der Gehalt des Blutes an Gas zeigt bedeutende Verschiedenheiten; 100 C.C. Blut enthalten nahe 50 C.C. Gase, darunter etwa 30 C.C. Kohlensäure, das übrige Sauerstoff und Stickstoff, deren relative Menge ausserordentlich schwankt; das arterielle Blut enthält mehr Sauerstoff; das Blut erstickter Thiere enthält nur noch Spuren Sauerstoff.

100 Thle. Asche des Blutes von Ochsen (I.), Schaf (II.), Kalb (III.), Schwein (IV.), Hund (V.), Mensch (VI.), Huhn (VII.) enthalten:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Chlornatrium	53,7	57,1	50,2	49,5	50,9	61,9	39,7
Natron	13,0	13,3	10,4	5,3	2,0	2,0	8,9
Kali	5,6	5,3	11,7	18,5	19,1	12,7	18,4
Kalk	0,8	1,0	1,8	1,9	0,7	1,7	1,1
Magnesia	0,5	0,3	1,1	0,9	4,4	1,0	0,2
Eisenoxyd	9,0	8,7	8,1	9,5	8,6	8,0	3,9
Phosphorsäure	5,0	5,2	8,3	12,7	11,7	9,3	26,6
Schwefelsäure	1,2	1,6	1,3	1,3	1,1	1,7	1,2

100 Thle. Fleisch enthalten:

	Ochs.	Kalb.	Reh.	Schwein.	Taube.	Wilde Ente.	Forelle.	Frosch.
Wasser	77,5	78.2	78,3	78,3	76,0	71,7	80,5	80,4
Albumin	2,0	2,6	2,3	2,4	4,5	2,7	4,4	1,8
Glutin	1,3	1,6	2,8	0,8	1,5	1,2	2,2	2,5
Weingeistextract	1,5	1,4	2,8	1,7	1,0	4,1	1,6	3,5
Muskelfaser, Gefässe u. a. m.	17,5	16,2	18,0	16,8	17,0	17,6	11,1	11,7

Digitized by Google

100 Thle. der Fleischasche enthalten:

	Pferd.	Ochs.	Kalb.	Schwein.	Stockfisch.
Chlornatrium . . .	1,4	4,8	10,6	1,0	15,1
Kali	39,4	35,9	34,4	37,8	3,7
Natron	4,8	—	2,3	4,0	4,2
Kalk	1,8	1,7	2,0	7,5	40,2
Magnesia	3,9	3,3	1,4	4,8	3,2
Eisenoxyd	1,0	1,0	0,3	0,3	0,5
Phosphorsäure . . .	46,7	34,3	48,1	44,5	16,8
Schwefelsäure . . .	0,3	3,4	0,8	—	1,6

Das Muskelfleisch enthält in 100 etwa 22 bis 25 Thle. Trockensubstanz und 78 bis 75 Wasser. Durch Behandeln mit kaltem Wasser wird dem Fleisch Albumin, Blutfarbstoff, lösliche Extractivstoffe, darin Kreatin, Kreatinin, Sarkin, Inosinsäure, Milchsäure und andere nicht näher untersuchte Substanzen entzogen, ferner lösliche Salze, darin besonders Kaliphosphat u. a. m., während Fleischfaser, unlösliche Albuminate und leimgebendes Gewebe mit Salzen, besonders Erdalkaliphosphaten zurückbleiben. Kaltes Wasser entzieht 100 Thln. frischem Ochsenfleisch nahe 6 Thle. Trockensubstanz, wovon etwa die Hälfte Albumin, welches beim Kochen gerinnt. 100 Thle. Hühnerfleisch geben an kaltes Wasser etwa 8 Thle. lösliche Trockensubstanz ab, wovon 4,7 beim Kochen gerinnen, also noch 3,3 gelöst bleiben.

Um dem Muskelfleisch möglichst viel lösliche Substanz zu entziehen, zur Bereitung von Fleischbrühe, wird es fein geschnitten, mit kaltem Wasser ausgezogen am besten unter Zusatz von etwas Salzsäure (etwa 8 Tropfen auf 1 Pfund Fleisch [1]); die so bereitete Brühe ist durch den Blutfarbstoff roth gefärbt, und enthält reichlich phosphorsaure Salze, auch Kalk- und Magnesiasalz.

Beim Kochen von Muskelfleisch mit Wasser wird durch das Gerinnen des Eiweisses seine Lösung verhindert; durch Einwirkung des kochenden Wassers löst sich dagegen ein Theil des leimgebenden Gewebes als Leim; die gewöhnliche Fleischbrühe enthält daher ausser den oben genannten Substanzen etwas Leim und durch die Hitze geschmolzenes Fett.

Die Wirksamkeit solcher Fleischbrühe als Nahrungsmittel beruht auf dem Gehalt an Extractivstoffen und an blutbildenden Salzen [2]); der darin enthaltene Leim hat keinen Nahrungswerth. Uebrigens ist es selbstverständlich, dass die Fleischbrühe, die ja nur sehr wenig nicht gerinnbare Eiweisskörper enthält, allein das Fleisch nicht ersetzen kann; nur zusammen mit dem gekochten Fleisch, oder nach Zusatz von Pflanzenalbuminaten hat sie den ganzen Nahrungswerth des Muskelfleisches, weil ihr sonst die für die Ernährung unentbehrlichen Albuminkörper fehlen.

Das durch Eindampfen der Fleischbrühe erhaltene Extract, Fleischextract, *Extractum carnis*, enthält die nicht flüchtigen Bestandtheile

[1]) Liebig: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 91, S. 244. — [2]) Liebig: Württemb. Gewerbeblatt 1868. S. 302; Dingler's polyt. Journ. Bd. 19, S. 259; Oekonom. Fortschritte 2ter Jahrgang Nro. 47 u. 48. S. 374.

Digitized by Google

der Fleischbrühe, besonders die oben genannten Extractivstoffe, welche unstreitig der Fleischnahrung ihre eigenthümliche Wirkung verleihen. Reines Fleischextract frei von Leim und Fett wird durch Ausziehen des reinen fein gehackten Muskelfleisches mit kaltem Wasser, Abgiessen der Brühe nach kurzem mässigem Erwärmen und Eindampfen der von Fett geschiedenen Flüssigkeit im Vacuum bis zur Honigconsistenz erhalten. Das so dargestellte Fleischextract, wie es seit einigen Jahren besonders von Amerika [1]) und Australien in den Handel gebracht wird, ist frei von Fett und Leim, und selbst bei Zutritt von Luft dem Verderben nicht unterworfen. Gutes derartiges Fleischextract enthält im Mittel etwa in 100 Thln:

60,0 in 80procentigem Alkohol lösliche organische Substanz,
2,5 in Alkohol unlösliche organische Substanz,
19,5 unorganische Salze, besonders Phosphate,
18,0 Wasser.

Die sogenannten Bouillontafeln bestehen gewöhnlich hauptsächlich aus Leim und enthalten oft bis zu $^4/_5$ in Alkohol unlösliche Substanz; sie haben daher geringen Nahrungswerth.

Wird beim Auskochen das Fleisch in das schon siedende Wasser gebracht, so wird das Albumin in den Fasern sogleich gerinnen, ehe es sich lösen kann, und indem es die Poren schliesst, verhindert es das Ausziehen der löslichen Theile durch das Wasser. Um Fleisch möglichst vollständig zu extrahiren, muss es daher mit kaltem Wasser zusammengebracht werden; soll das Fleisch dagegen die Extractivstoffe möglichst zurückhalten, so muss es sogleich in kochendes Wasser gebracht werden.

Da das Fleisch beim sogenannten Braten nicht mit Wasser ausgezogen wird, so bleiben hierbei alle löslichen Stoffe darin zurück, und es behält seinen ganzen Nährwerth; äusserlich steigt hierbei die Hitze bis zur Zersetzung der Faser, wodurch sich eine Hülle bildet, welche das Ausfliessen des Saftes verhindert; stieg die Temperatur im Innern nicht höher als etwa 50° bis 56°, so behält der Blutfarbstoff seine rothe Farbe; durch Erhitzen auf 70° oder höher gerinnt er und wird dadurch braun.

Das Fleisch verliert beim Braten etwa 20 bis 24 Proc. an Gewicht.

Zum Conserviren des Fleisches wird es getrocknet, oder mit Kochsalz behandelt (Pöckeln), oder endlich der Einwirkung des Holzrauches ausgesetzt. Das Kochsalz, indem es dem Fleisch Wasser entzieht, entzieht damit einen Theil der löslichen Substanzen, welche in die Salzlauge gehen, und vermindert daher den Nahrungswerth. Die Bestandtheile des Holzrauches, Kreosot u. a. verbinden sich mit der Fleischfaser, und machen sie wenig fäulnissfähig. Verschiedene andere Methoden des Conservirens, Behandeln mit schwefliger Säure, Ueberziehen mit Paraffin, Ausspritzen mit Kochsalzlösung u. s. w. sind in neuerer Zeit vielfach versucht, haben aber noch nicht allseitig genügende Resultate gegeben.

---

[1]) Vergl. Buchner's N. Repert. 1869. Bd. 18, S. 1.

Digitized by Google

Caseïn und verwandte Stoffe.

Thiercaseïn.

Käsestoff. Dieser Körper ist der wesentliche Bestandtheil der Milch der Säugethiere. Einige Eiweisskörper, so Vitellin, Globulin u. a., sowie verschiedene im Blut und anderen thierischen Flüssigkeiten und in manchen pathologischen Producten vorkommende Körper zeigen zum Theil manche Aehnlichkeit mit Caseïn, ihre Identität damit ist jedoch nicht nachgewiesen.

Das Caseïn findet sich in der Milch in löslicher und in unlöslicher Form, letzteres suspendirt. Es enthält auch Schwefel, aber weniger als Albumin.

Zur Abscheidung des löslichen Caseïns wird mit dem gleichen Volum Wasser verdünnte Milch mit Salzsäure versetzt, das Coagulum nach dem Abscheiden der Molke abgepresst, dann in mit Salzsäure angesäuertem Wasser vertheilt und wieder abgepresst; diese Operationen werden einige Male wiederholt, der Rückstand dann in lauwarmem Wasser gelöst, das Fett abfiltrirt und aus dem Filtrat durch Neutralisation mit kohlensaurem Natron das Caseïn gefällt, danach mit Wasser abgewaschen und durch Behandlung mit Alkohol und Aether von Fett befreit.

Das mit Salzsäure aus verdünnter Milch erhaltene Coagulum kann sogleich in wässerigem kohlensauren Natron gelöst und nach dem Abscheiden der Fettschicht mit Salzsäure gefällt werden, wonach der Niederschlag noch mit Aether behandelt wird.

Man erhält reines Caseïn durch Coaguliren von verdünnter Milch mittelst Essigsäure. Das Coagulum wird nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser, mit Alkohol und Aether behandelt, dann in sehr verdünnter kaustischer Natronlauge gelöst, und diese Lösung in verdünnte Essigsäure gegossen, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Wenn Milch bei gewöhnlicher Temperatur mit krystallisirter schwefelsaurer Magnesia versetzt wird, so scheidet sich Caseïn ab; durch Auswaschen des Coagulums mit einer gesättigten Lösung des Salzes, Auflösen des Niederschlags in Wasser, Abfiltriren der Butter und Fällen mit Essigsäure wird reines Caseïn erhalten.

Das reine Caseïn wird durch Fällung als weisse flockige Masse erhalten, nach dem Trocknen bildet es ein weisses Pulver oder eine gelbliche hornartige Masse; nach Millon und Commaille [1]) ist das reine Caseïn, im Vacuum getrocknet, $C_{108}H_{102}N_{14}O_{34}$; bei 115⁰ verliert es 3 HO, bei 150⁰ im Ganzen 5 HO. Es ist unlöslich in reinem Wasser, Alkohol

[1]) Chem. Centralbl. 1865, S. 440, 653 u. 974.

oder Aether, löst sich aber in Wasser und auch in Alkohol bei Zusatz von wenig Alkali oder sehr wenig Säure; Aether fällt es aus der alkoholischen Lösung.

Caseïn löst sich in der Kälte auch in Kalk- oder Barytwasser, beim Kochen scheidet sich ein Coagulum ab; ein ähnlicher Niederschlag entsteht, wenn eine alkalische Caseïnlösung nach Zusatz von Chlorcalcium oder schwefelsaurer Magnesia erwärmt wird.

Caseïn in Wasser mit Hülfe von wenig Salzsäure gelöst zeigt für die Linie *D* im Sonnenspectrum eine Rotation — 87⁰, mit wenig Natronlauge — 87⁰, mit stärkerer Kalilauge — 91⁰, in nicht concentrirter Lösung von schwefelsaurer Magnesia gelöst — 80⁰.

Caseïn bildet mit Säuren Verbindungen, die in reinem Wasser löslich, in verdünnter Säure aber unlöslich sind; nach dem Neutralisiren einer alkalischen Lösung von Caseïn mit wenig Säure scheidet sich Caseïn zuerst ab, löst sich auf Zusatz von etwas Salzsäure oder Schwefelsäure auf, scheidet sich aber nach Zusatz von mehr Säure nochmals ab. Nach Commaille sind die Niederschläge Verbindungen von $C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}$ mit je 1 Atom Säure und verschiedenen Mengen Wasser, welches bei 100⁰ bis 150⁰ entweicht.

Das Caseïn verbindet sich auch mit den Basen; es bildet mit den Alkalien und mit den Erdalkalien in Wasser lösliche Verbindungen; eine solche Verbindung entsteht auch beim Schütteln von Caseïn mit gebrannter Magnesia und Wasser; aus dem Filtrat fällt Alkohol den nach dem Trocknen hornartigen Niederschlag: $2\,MgO\,.\,C_{108}H_{97}N_{14}O_{29} + 4\,HO$. Auch mit den schweren Metalloxyden verbindet es sich beim Zusammenbringen der Salze mit schwach alkalischer Lösung des Caseïns. Aus der Lösung von schwefelsaurem Caseïn in überschüssiger Salzsäure entsteht auf Zusatz von Platinchlorid ein Niederschlag: $C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}\,.\,SO_3\,.\,HCl$ $PtCl_2 + 4\,HO$.

Wenn die durch Zusatz von etwas Alkali oder von wenig Säure erhaltene wässerige Lösung von Caseïn für sich erhitzt wird, so gerinnt sie nicht, wird sie in der Wärme an der Luft verdampft, so scheidet sich auf der Oberfläche durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft verändertes Caseïn als eine zähe, in kaltem oder heissem Wasser unlösliche Haut ab, nach deren Entfernung sich beim Eindampfen immer wieder neue Haut bildet (Milchhaut).

Charakteristisch ist das Verhalten von Caseïnlösung gegen die Schleimhaut des vierten Kälbermagens, das Lab; bringt man eine schwach alkalische oder schwach saure Lösung von Caseïn mit einem Stückchen der gut gewaschenen Magenhaut, dem Lab, zusammen, so wirkt die Schleimhaut wie ein Ferment und führt das lösliche Caseïn in die unlösliche Modification über, wodurch die Lösung dann gerinnt; diese Umwandlung erfolgt rascher beim schwachen Erwärmen (30⁰ bis 50⁰) als bei gewöhnlicher Temperatur. Die Coagulation des Caseïns in alkalischen Flüssigkeiten erfordert höhere Temperatur, als in saurer Lösung.

Digitized by Google

Das unlösliche Caseïn ist frisch gefällt weiss flockig, nach dem Trocknen gelblich hart, hornartig; es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, quillt aber in Wasser auf. Das unlösliche Caseïn löst sich in wässerigem kaustischen Alkali, und wird durch Säure wieder gefällt.

Caseïn fault auch bei Abschluss der Luft, wobei sich namentlich Ammoniaksalze der flüchtigen Fettsäure bilden. Bei Zutritt der Luft bilden sich daneben ein ölartiger und ein krystallinischer Körper von durchdringendem Geruch. Ozon [1]) verwandelt feuchtes Caseïn zuerst in einen dem Albumin sich ähnlich verhaltenden Körper. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich oxalsaures und valeriansaures Salz neben Leucin und Tyrosin.

Caseïn ist als Bestandtheil der Milch und des Käses ein wichtiges Nahrungsmittel; ein Gemenge von feuchtem Caseïn mit Kalk und Milch ist als Kitt für Glas und Porzellan empfohlen, weil es rasch erhärtet und durch Wärme oder Wasser nicht verändert wird. Man hat auch Lösungen von Caseïn in wässerigem doppelt kohlensaurem Natron, in Borax oder in Wasserglas als Kitt verwendet. In wässerigem Ammoniak oder in kohlensaurem Natron gelöstes Caseïn wird beim Zeugdruck zum Fixiren unlöslicher Farben benutzt, und zum Imprägniren von Baumwolle, um diese zu „animalisiren", d. h. ihr die Fähigkeit zu geben, sich so leicht wie Wolle mit Farbstoffen zu verbinden.

Lactoproteïn.

Ein nach Millon und Commaille [2]) in der Milch enthaltener Eiweisskörper, der nach Hoppe wahrscheinlich unreines Caseïn oder Albumin ist. Er wird aus verdünnter und mit etwas Essigsäure versetzter Milch erhalten, wenn man die Molke zum Sieden erhitzt, filtrirt und dann mit salpetersaurer Quecksilberlösung versetzt; der weisse amorphe Niederschlag wird mit Wasser unter Zusatz von etwas Salpetersäure ausgewaschen, dann mit Wasser, Alkohol und Aether behandelt, der getrocknete gelbe Niederschlag entspricht der Formel $C_{72}H_{62}N_{10}O_{36} + 2\,HgO$; er löst sich in überschüssigem Quecksilbersalz.

Das in Wasser gelöste Lactoproteïn wird weder durch Essigsäure oder Salpetersäure, noch durch Quecksilberchlorid gefällt, auch von Alkohol nur getrübt.

Milch. Die Milch der Säugethiere ist eine weisse oder gelblichweisse undurchsichtige Flüssigkeit von etwa 1,02 bis 1,04 specif. Gewicht; unter dem Mikroskop erkennt man, dass die Undurchsichtigkeit von kleinen, in der Flüssigkeit suspendirten Kügelchen herrührt, den Milch-

---

[1]) Gorup-Besanez: Jahresber. 1858, S. 63. — [2]) Millon u. Commaille: Chem. Centralbl. 1865, S. 428. Hoppe: Zeitschrift für analyt. Chem. Bd. 3, S. 427.

Digitized by Google

kügelchen; diese mehr oder weniger sphärischen Kügelchen von 0,01 bis 0,004 Millimeter Durchmesser enthalten Butterfett in einem dünnen aus unlöslichen Albuminaten bestehenden Häutchen eingeschlossen. Beim ruhigen Stehen der Milch sammelt sich der grössere Theil des Fetts, weil specifisch leichter, auf der Oberfläche als gelblicher Rahm, während darunter sich dann blauweisse fettärmere Milch findet.

Ausser Fett und theils gelöstem, theils suspendirtem Caseïn enthält die Milch Milchzucker, einen dem Albumin ähnlichen Eiweisskörper und verschiedene Salze, Chlornatrium, die Phosphate von Kalk und Magnesia, und Phosphat und Carbonat der Alkalien, besonders auch Kalisalz, Spuren von Eisen, von Fluormetall und Kieselerde.

Die quantitative Zusammensetzung ist bei verschiedenen Thieren sehr verschieden, und selbst bei demselben Individuum wechselnd nach Nahrung und anderen Verhältnissen.

100 Theile Thiermilch enthalten, von

	Frauenmilch.		Kuhmilch.		Schafmilch.	Eselsmilch.	Stutenmilch.	Ziegenmilch.
Wasser	88,90	87,48	85,70	88,22	83,99	91,02	82,84	89,24
Caseïn	3,92	1,62	4,83	2,30	5,34	2,02	1,64	2,41
Albumin	—	—	0,57	0,62				1,52
Butter	2,66	4,05	4,30	3,64	5,89	1,25	6,87	3,00
Milchzucker	4,36	6,40	4,03	4,41	4,10	5,70	8,65	3,18
Salze	0,14	0,45	0,55	0,81	0,68			0,65

Fett und Caseïn lassen sich aus der Milch durch Gerinnen mittelst Lab oder Säuren abscheiden; Aether löst das Fett hier nicht, so lange es in den Hüllen eingeschlossen ist; beim Schütteln der Milch mit Aether und Essigsäure werden die Hüllen von der Säure gelöst, worauf der Aether alles Fett aufnimmt. Die von dem Caseïn und Fett getrennte Flüssigkeit, die Molke, *Serum lactis*, enthält neben löslichen Salzen hauptsächlich Milchzucker, der durch Eindampfen daraus gewonnen wird.

Wird die Milch heftig geschüttelt und gerührt, so werden die Hüllen der Fettkügelchen zerrissen, die Fetttheile vereinigen sich bei dieser Operation, dem Buttern, zu grösseren Massen und sondern sich als „Butter“ aus.

Lässt man die Milch bei mittlerer Temperatur an der Luft stehen, so entwickelt sich ein Ferment, welches die Umwandlung des Milchzuckers in Milchsäure bewirkt; indem hierdurch das Alkali gesättigt wird, wird die Milch sauer und das Caseïn scheidet sich gallertartig ab.

Das Gerinnen der Milch kann auch durch Zusatz von Lab bewirkt werden (s. S. 428); mit dem hierbei gerinnenden Caseïn scheidet sich das Fett und ein grosser Theil von Salzen, besonders Kalk- und Magnesiaphosphat ab; dieses unreine Caseïn löst sich daher nicht in kohlensaurem Natron und muss, um es löslich zu machen, zuerst durch Behandlung mit verdünnter Säure von den unlöslichen Salzen befreit werden.

Digitized by Google

Käse. Der Käse wird bekanntlich aus Milch dargestellt, indem man durch Einwirkung von Lab in der Wärme Caseïn und Fett abscheidet, und dieses Gemenge, welches im frischen Zustande weiss und wenig zusammenhängend ist, unter gewissen Umständen faulen lässt. Unter dem Einfluss von Feuchtigkeit und Luft zersetzt sich das Caseïn wie das Fett; hierbei treten auch noch Infusorien (*Vibrio*) und Schimmelpflanzen (*Penicillium*) auf, die wesentlich auf die Art der Zersetzung von Einfluss sind. Der reife Käse enthält Ammoniaksalze (vielleicht auch Ammoniake der Alkoholradicale Butyl, Amyl u. s. w.), der flüchtigen Fettsäuren (besonders von Buttersäure und Valeriansäure), sowie Oelsäure und Palmitinsäure u. s. w., und namentlich Leucin. Nachstehende Tabelle zeigt beispielshalber die stattfindenden Veränderungen in der Zusammensetzung und im Gewicht beim Reifen von Roquefort-Käse [1]).

	frisch	2 Monate alt	4 Monate alt	7 Monate alt
Caseïn	96,2	83,1	85,0	67,0
Milchzucker	11,5	—	—	—
Leucin und in Alkohol löslicher Stoff	—	21,2	18,7	33,4
Fett	66,8	56,3	47,0	39,7
Ammoniak	Spur	1,8	2,0	3,2
Wasser und flüchtige Substanz	123,0	67,3	59,2	56,0
	300,0	232,0	214,0	201,7

Der Gehalt an Fett und Caseïn ist natürlich verschieden nach der Beschaffenheit der angewendeten Milch; Käse aus fetter Milch enthält in 100 Thln. auf 30 Thle. Caseïn etwa 30 Thle. Fett, 36 Thle. Wasser und 4 Aschenbestandtheile; Käse aus abgerahmter Milch enthält etwa 45 Thle. Caseïn auf 6 Thle. Fett, 44 Thle. Wasser und 5 Aschenbestandtheile. Englischer Käse enthält etwa 30 Thle. Caseïn auf 20 bis 30 Thle. Fett.

Albuminkörper der Pflanzen.

Pflanzenalbumin.

Pflanzeneiweiss, Sitosin von Commaille, findet sich in den meisten Pflanzensäften gelöst; in reichlicherer Menge in dem Samen von Weizen, in den Kartoffeln und Erbsen, und besonders in den Kräutern, welche als Gemüse benutzt werden. Es kann durch Eindampfen bei niedrigerer Temperatur aus den durch Auswaschen oder Auspressen erhalte-

---

[1]) Brassier: Annal. de chim. et de phys. [4] Bd. 5, S. 270. Vergl. Payen: Jahresber. 1865, S. 835. Iljenko u. Laskowsky: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 55, S. 78.

Digitized by Google

nen Flüssigkeiten aber nur unrein dargestellt werden. Das coagulirte Pflanzenalbumin erhält man aus Weizenmehl, wenn man das bei der Darstellung von Kleber durch Abwaschen erhaltene Wasser, nachdem das Stärkmehl sich abgesetzt hat, zum Sieden erhitzt. In gleicher Weise scheidet man es aus dem ausgepressten Kartoffelsaft ab. Oder man laugt in Scheiben zerschnittene Kartoffeln mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Hydrat auf 50 Thle. Wasser) aus, neutralisirt das Filtrat mit kohlensaurem Alkali und erhitzt zum Sieden. Das coagulirte Pflanzeneiweiss scheidet sich dann in dicken weissen Flocken ab. Durch Behandeln mit Alkohol und Aether wird es gereinigt.

Es hat die Zusammensetzung und Eigenschaften des Thieralbumins.

Pflanzenkleber.

Pflanzenfibrin. Wenn Mehl mit Wasser zu einem Teig angemengt und unter Wasser ausgewaschen wird, so werden Stärkmehl und die löslichen Bestandtheile abgeschieden, während die unlöslichen Bestandtheile als eine zähe klebende Masse zurückbleiben; dieser Rückstand wird Kleber genannt; man erhält aus verschiedenen Getreidearten verschiedene Mengen Kleber, am meisten aus Weizenmehl, welches je nach Klima, Bodenbeschaffenheit und anderen Verhältnissen 12 bis 20 Proc. Kleber hinterlässt. Der Kleber ist im feuchten Zustande eine gelblich graue, sehr elastische Masse, trocken bildet er eine hornartig graue Masse; er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien, und grösstentheils in concentrirter Essigsäure. Er ist wesentlich ein Gemenge von vier Substanzen: Pflanzenfibrin, Pflanzencaseïn oder Legumin (Sitesin von Commaille), Gliadin und Mucedin.

Pflanzenfibrin.

Unlösliches Pflanzenalbumin von Berzelius, Inesin von Commaille[1]). Die beim wiederholten Ausziehen des Klebers mit kochendem Alkohol zurückbleibende Substanz ist als Pflanzenfibrin bezeichnet; es kann durch Auflösen in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Ammoniak gereinigt werden.

Es ist eine grauweisse elastische, nach dem Trocknen hornartige Masse, welche in Wasser etwas aufquillt, in Wasser und Alkohol aber unlöslich ist; sie löst sich in verdünnter Salzsäure, Essigsäure oder Phosphorsäure, sowie in verdünnten Alkalien, und so lange sie nicht mit Wasser gekocht ist, auch in wässerigem Ammoniak. Das Fibrin wird aus den sauren oder alkalischen Lösungen durch Neutralisation gefällt; aus salzsauren Lösungen scheidet es sich auch auf Zusatz von Alkalisalzen,

[1]) Chem. Centralbl. 1867, S. 585.

Digitized by Google

besonders von Kochsalz, in dicken Flocken ab; die Lösungen verhalten sich in dieser Beziehung wie die von Syntonin (s. d. S. 421).

Ritthausen [1]) bezeichnet als Glutenfibrin den aus dem gefällten Kleber durch Digeriren mit Alkohol ausziehbaren Körper, der eine bräunlich gelbe, nach dem Trocknen hornartige Masse ist, die in Wasser unlöslich ist, sich in kochendem Weingeist löst, aus reinem Alkohol beim Erkalten sich aber vollständig wieder abscheidet; es quillt in wässerigem Ammoniak auf, löst sich in wässerigem Kali und in verdünnten Säuren; beim Verdunsten der weingeistigen Lösung bildet sich auf der Oberfläche eine weiche Haut, welche sich nach dem Wegnehmen wieder erneuert. Durch Kochen mit Wasser geht dieses Glutinfibrin in eine in Weingeist, Essigsäure und Kali unlösliche Modification über.

Pflanzenleim [2]); Glutin. Der in Alkohol lösliche Theil des rohen Klebers ward von Taddei: Gliadin genannt; er ist nach den späteren Untersuchungen jedoch noch ein Gemenge von wenigstens zwei Körpern, dem eigentlichen Gliadin und dem Mucedin oder Mucin. Zur Darstellung dieser Körper wird der rohe Kleber mit Alkohol ausgekocht, das Filtrat eingedampft und der trockne Rückstand nach dem Behandeln mit Aether mit 60- bis 70procentigem Weingeist digerirt; aus der erkalteten und filtrirten Flüssigkeit scheidet sich dann auf Zusatz von starkem Alkohol Mucedin als flockiger Niederschlag ab, während Gliadin gelöst bleibt.

Das Mucedin oder Mucin, durch wiederholtes Lösen in schwächerem Alkohol und Fällen mit starkem Alkohol gereinigt, ist frisch gelblich weiss, seideglänzend und schleimig, nach dem Trocknen spröde; es löst sich leicht in 60- bis 70procentigem Weingeist; durch 90procentigen Weingeist wird es aus dieser Lösung flockig gefällt; es ist auch in wässerigen Säuren und Alkalien löslich und wird durch Neutralisiren aus diesen Lösungen gefällt. Das frische Mucedin vertheilt sich in Wasser zu einer trüben Flüssigkeit, beim Kochen damit wird das Wasser milchig, indem sich bei fortgesetztem Kochen das Mucedin zersetzt, lösliche und unlösliche Producte bildend.

Gliadin, durch Eindampfen der alkoholischen, von Mucedin getrennten Lösung erhalten, ist eine im feuchten Zustande schleimige und zähe Masse, nach dem Trocknen durchsichtig, dem thierischen Leim ähnlich; es ist unlöslich in kaltem, löslich in der hinreichenden Menge siedendem Wasser; es löst sich in Weingeist, in wässerigem Weingeist leicht schon in der Kälte; es löst sich auch in wässerigen Alkalien und in Essigsäure.

Glutaminsäure [3]). Zersetzungsproduct des Klebers und des Glutencaseïns besonders des in Alkohol löslichen Mucedins, welches über

[1]) Ritthausen: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 85, S. 193; Bd. 86, S. 257; Bd. 88, S. 141; Bd. 91, S. 296; Bd. 99, S. 439; Bd. 102, S. 463. — [2]) Günsberg: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 85, S. 213. Ritthausen: a. a. O. — [3]) Ritthausen: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 99, S. 454; Bd. 102, S. 454; Bd. 103, S. 233, 239 u. 273.

30 Proc. dieser Säure liefert, während das Pflanzenfibrin für sich kaum 1,5 Proc. davon giebt.

Zur Darstellung der Säure wird Pflanzenleim mit einem Gemenge von 2,5 Thln. Schwefelsäure und 7 Thln. Wasser 20 bis 24 Stunden gekocht; die Flüssigkeit wird mit Kalkmich gesättigt, nach dem Filtriren eingedampft, der Kalk mit Oxalsäure gefällt und das Filtrat zur Krystallisation verdampft; durch Umkrystallisiren aus Wasser und wässerigem Weingeist wird die Glutaminsäure rein erhalten. Die Säure krystallisirt in glänzenden weissen wasserfreien Blättchen $C_{10}H_9NO_8$; sie lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in 100 Thln. Wasser, 300 Thln. Branntwein von 32 Proc. und 1500 Thln. Alkohol von 80 Proc., in der Wärme sind sie in Wasser und Branntwein viel leichter löslich; die Lösung reagirt sauer und schmeckt adstringirend. Die Krystalle schmelzen bei 135° bis 140° unter theilweiser Zersetzung; bei stärkerer Hitze zersetzen sie sich vollständig unter Entwickelung des Geruchs nach verbranntem Horn.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die in wässeriger Salpetersäure gelöste Glutaminsäure bildet sich unter Entwickelung von Stickstoff Glutansäure $C_{10}H_8O_{10}$, eine zweibasische der Aepfelsäure homologe Säure; sie ist syrupartig und in Aether löslich. Das Kalksalz, $2CaO.C_{10}H_6O_8 + HO$, ist ein amorphes leicht lösliches Salz. Das in Wasser gelöste Salz giebt mit Bleisalz versetzt einen krystallinischen Niederschlag von $2PbO.C_{10}H_6O_8 + HO$, der sich wenig in kochendem Wasser löst.

Die Glutaminsäure zersetzt die kohlensauren Salze; die Salze der Alkalien sind in Wasser und Weingeist löslich, schwierig krystallisirbar, zum Theil nur zu gummiartigen Massen eintrocknend; auch die Salze der schweren Metalle sind in Wasser löslich.

Das Barytsalz, $BaO.C_{10}H_8NO_7$, ist amorph, leicht löslich. Ein basisches Kupfersalz, $CuO.C_{10}H_8NO_7 + CuO.2HO$, wird durch Kochen der Säure mit Kupferoxydhydrat und Fällen der Lösung mit Alkohol erhalten. Das Silbersalz, $AgO.C_{10}H_8NO_7$, durch Kochen von kohlensaurem Silber und Eindampfen des Filtrats dargestellt, ist ein dunkelgraues, etwas krystallinisches Salz.

Pflanzencaseïn.

Legumin. Dieser von Einhof zuerst in den Hülsenfrüchten aufgefundene Körper findet sich in Bohnen, Linsen und Erbsen, ward von Braconnot als „Legumin" bezeichnet; Liebig zeigte, dass er in seinen Eigenschaften und in der Zusammensetzung sich dem Thiercaseïn anreiht und diesem wenigstens sehr ähnlich ist. Der in manchen ölreichen Samen, wie Mandeln, Lupinen u. a., enthaltene Eiweisskörper ist wohl nicht identisch mit Pflanzencaseïn, ist ihm aber sehr ähnlich; dasselbe gilt von dem im Kleber des Mehls enthaltenen Glutencaseïn. Nach einer

Digitized by Google

neueren Untersuchung unterscheidet Ritthausen das Legumin der Hülsenfrüchte von dem Conglutin der Mandeln und Lupinen; und dem Glutencaseïn der Getreidearten.

Man erhält Legumin leicht aus Hülsenfrüchten, wenn man sie, nachdem sie in warmem Wasser aufgequollen sind, zerreibt, den Brei mit Wasser verdünnt, zum Absetzen stehen lässt und aus der abgegossenen, durch Fett trüben Flüssigkeit durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Essigsäure das Legumin fällt; der Niederschlag wird nach dem Abwaschen mit Alkohol und Aether ausgezogen und dann getrocknet. Oder er wird in kaustischem Kali oder Ammoniak gelöst und die klare Flüssigkeit mit Essigsäure gefällt.

Legumin scheidet sich, ähnlich dem Caseïn, aus den Lösungen in Flocken ab, welche nach dem Trocknen hornartig sind; es ist unlöslich in Alkohol und Aether, frisch gefällt löst es sich in warmem und kaltem Wasser, sowie in wässerigen Alkalien und Ammoniak; wenn getrocknet löst es sich sehr wenig in Wasser und langsam selbst in schwach alkalischen Flüssigkeiten. Diese Lösungen werden durch wenig Essigsäure gefällt, ein Ueberschuss dieser Säure löst es nicht, während andere Säuren, wie Weinsäure und Oxalsäure, das Legumin zuerst fällen, bei Ueberschuss aber wieder lösen, aus welcher Lösung es durch Salzsäure von Neuem abgeschieden wird.

Die aus den Hülsenfrüchten erhaltene Lösung von Legumin reagirt neutral, beim Stehen an der Luft wird sie durch Bildung von Milchsäure sauer und scheidet dann Legumin ab; die Lösung coagulirt beim Erhitzen nicht, sondern bildet wie Milch beim Abdampfen eine Haut von verändertem Legumin. Nach Ritthausen ist das lösliche Legumin der Leguminosen eine sauer reagirende Verbindung von Legumin mit Phosphorsäure.

Die alkalischen Lösungen von Legumin coaguliren auf Zusatz von Kalk- oder Magnesiasalz erst beim Erhitzen. Durch Lab wird das Pflanzencaseïn wie das Thiercaseïn aus seinen Lösungen gefällt. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure giebt es Leucin und Tyrosin und eine stickstoffhaltende Säure die Leguminsäure, aber keine Glutaminsäure. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelbrauner Farbe.

Legumin (Conglutin) aus süssen oder bittern Mandeln wird in ähnlicher Weise wie aus Erbsen oder Bohnen dargestellt; zweckmässig lässt man die zerriebenen Mandeln mit warmem Wasser digeriren, fällt später die klare Flüssigkeit mit Essigsäure und reinigt in der oben angegebenen Weise.

Das aus verdünnten Lösungen erhaltene Conglutin bildet weisse Flocken, aus concentrirten Lösungen gefällt ist es eine perlmutterglänzende schillernde Masse, deren Lösung in kaltem Wasser beim Erhitzen zum Sieden dem coagulirten Eiweiss ähnliche Flocken abscheidet. Dieses Legumin schwillt in concentrirter Essigsäure und löst sich dann in

Digitized by Google

kochendem wie in kaltem Wasser; mit Schwefelsäure gekocht giebt es Glutaminsäure.

In den Getreidearten finden sich dem Legumin ähnliche Substanzen, aus dem Hafer wird, in gleicher Weise wie Legumin aus den Bohnen, das Avenin [1]) erhalten, welches im kalten Wasser löslich ist und beim Kochen der Lösung nicht coagulirt. Aehnlich verhält sich das Hordeïn aus Gerste. Beide sind vielleicht identisch mit dem Paracaseïn oder Glutencaseïn von Ritthausen [2]), einem aus dem Kleber von Weizen- oder Roggenmehl erhaltenen Körper, der sich weder in kaltem noch in siedendem Wasser löst, der in wässerigen Alkalien sowie in Weingeist bei Zusatz von etwas Essigsäure oder Weinsäure löslich ist.

Das Gluten-Caseïn verhält sich ähnlich dem aus den Mandeln und Lupinen erhaltenen Conglutin von Ritthausen, während das Legumin der Erbsen und Bohnen sich in Zusammensetzung und sonstigem Verhalten verschieden zeigt. Eine grosse Verschiedenheit zeigen namentlich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure die auftretenden Zersetzungsproducte, indem das eigentliche Legumin Leguminsäure, das Gluten und Conglutin Glutaminsäure geben.

Emulsin.

Synaptase. Ein in den süssen und bitteren Mandeln enthaltener Körper, der ausgezeichnet ist durch die Eigenschaft, auf manche Glucoside z. B. Amygdalin und Salicin u. a. wie Ferment zersetzend zu wirken. Es ist in der Emulsion von süssen oder bitteren Mandeln enthalten. Zur Darstellung von Emulsin werden die durch Auspressen entölten süssen Mandeln durch Anrühren mit 2 bis 3 Thln. Wasser in eine Emulsion verwandelt, welche nach dem Abseihen beim ruhigen Stehen bei 20° bis 25° sich in zwei Schichten trennt; die von der leichtern rahmartigen Schicht getrennte Flüssigkeit wird zum Abscheiden des Legumins mit wenig Essigsäure versetzt, worauf das Filtrat mit dem doppelten Volum Alkohol von 85 Procent gemischt wird; der so erhaltene Niederschlag wird zuerst mit starkem, zuletzt mit absolutem Alkohol abgewaschen und dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Es bildet eine weisse bröckliche Masse; beim langsamen Trocknen an der Luft wird es gummiartig und röthlich gefärbt.

Es zeigt sich in seiner Zusammensetzung sehr verschieden von den Proteïnstoffen, indem es weniger Kohlenstoff und Stickstoff enthält (s. S. 402); das durch Fällen erhaltene Emulsin enthält noch 20 bis 36 Proc. Erd-

---

[1]) Norton: Chem. Centralbl. 1847, S. 466; 1848, S. 240. Vergl. Ritthausen: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 99, S. 444. — [2]) Ritthausen: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 85, S. 193; Bd. 86, S. 257; Bd. 91, S. 296; Bd. 99, S. 439; Bd. 103, S. 65, 193 u. 273.

Digitized by Google

alkali-Phosphat eingemengt. Feuchtes Emulsin löst sich vollständig, getrocknetes Emulsin nicht mehr vollständig in Wasser, es wird durch Kochen auch auf Zusatz von Essigsäure oder Mineralsäure nicht coagulirt, es wird aber durch Alkohol und durch essigsaures Blei gefällt. In wässeriger Lösung zersetzt sich das Emulsin in wenigen Tagen unter reichlicher Bildung von Milchsäure. Trocknes Emulsin verändert sich nicht bei 100°, eine wässerige Lösung desselben wird bei 45° schon trübe, nahe der Siedhitze scheidet sich ein kleiner Theil Emulsin als weisses Pulver ab, welches jetzt 50 bis 60 Proc. Asche enthält. Beim Sieden der Lösung verliert das Emulsin, wie andere Fermente, die Fähigkeit, Amygdalin und andere Glucoside zu zerlegen.

Das Emulsin ist noch nicht rein und frei von Aschenbestandtheilen dargestellt.

Diastase.

(Von *διαστασις*, Trennung.) Eine bei dem Keimen der Getreidekörner sich bildende stickstoffhaltende Substanz, welche die Fähigkeit, Stärkmehl in Dextrin und dieses in Glucose überzuführen, im hohen Grade besitzt. Sie findet sich im Weizen, Gerste und namentlich im Malz, auch in den Knollen der Kartoffeln nach der Bildung der Keime, doch findet sie sich hier nur in den Knollen selbst, nicht in den Keimen oder Würzelchen.

Zur Darstellung von Diastase wird frisch gekeimte Gerste zerdrückt, mit Wasser angerührt, einige Zeit bei 20° bis 30° digerirt, die abgeseihte Flüssigkeit wird auf 75° erwärmt zum Coaguliren des Albumins, und das Filtrat mit überschüssigem starkem Alkohol gefällt; der flockige Niederschlag wird durch Auflösen in Wasser, Digeriren mit Thierkohle und Fällen der abfiltrirten Flüssigkeit mit Alkohol gereinigt. Die so erhaltene Diastase bildet einen farblosen, flockigen Niederschlag, nach dem Trocknen eine gummiartige Masse; sie löst sich leicht in Wasser und auch in wässerigem Spiritus, nicht in starkem Alkohol. Die wässerige Lösung ist neutral, sie wird nicht von Metallsalzen, auch nicht von Bleiessig gefällt. Die gelöste Diastase zeichnet sich durch die Fähigkeit aus, Stärkmehl bei Gegenwart von Wasser in Dextrin und in Glucose umzuwandeln, die Umwandlung erfolgt rascher bei etwas erhöhter, als bei gewöhnlicher Temperatur, am schnellsten bei 65° bis 75°; durch stärkeres Erhitzen bis 100° verliert die Diastase ihre Wirkung bleibend. Auch beim längeren Aufbewahren der trocknen oder gelösten Diastase, wobei diese im letzteren Falle sauer wird, verliert sie die Wirkung auf Stärkmehl, ebenso durch Zusatz von Alaun, Arsenik, den Salzen von Blei, Kupfer, Quecksilber, Gold und Eisen; bei Gegenwart von Alkalien oder Mineralsäure wird die Wirkung verzögert oder ganz aufgehoben. Auf dichte Cellulose, Gummi arabicum, Eiweiss und andere Stoffe wirkt Diastase nicht ein.

Digitized by Google

1 Thl. Diastase verwandelt 2000 Thle. Stärkmehl in Dextrin und Glucose; doch geht auch bei Ueberschuss von Diastase nicht alles Dextrin in Glucose über (vgl. S. 16)[1]).

Die Diastase ist zweifelsohne ein Zersetzungsproduct des Klebers; es ist bis jetzt jedenfalls nur im unreinen Zustande bekannt; nach Dubrunfaut[2]) soll dieses Ferment des Malzes, Maltin von ihm genannt, welches sich in allen frischen Getreidekörnern findet, reiner erhalten werden, wenn der Malzauszug mit seinem doppelten Volum 90procentigem Alkohol versetzt wird; 100 Thle. Malz geben 1 Thl. Maltin, welches in Wasser löslich ist, und durch Gerbsäure gefällt wird; in dieser Verbindung behält es seine volle Wirksamkeit auf Stärkmehl. 1 Thl. Maltin soll über 100000 Thle. Stärke in Dextrin überführen, und die Diastase von Payen und Persoz soll nur unreines Maltin sein.

Auf der Umwandlung des Stärkmehls durch Diastase beruht das Lösen des Stärkmehls aus Getreide oder Kartoffeln durch Malzauszug bei dem sogenannten Maischprocess der Branntweinbrenner und Bierbrauer.

Hefe.

Oberhefe. Unterhefe. Bierhefe. Die aus zuckerhaltenden, die weinige Gährung erleidenden Flüssigkeiten sich ablagernde Substanz, welche sich durch ihre organische Structur auszeichnet und durch die Fähigkeit, zuckerhaltende Flüssigkeiten in weinige Gährung zu versetzen. Die Hefe, nach ihrer Bildung als Oberhefe und Unterhefe unterschieden, ist ihrem ganzen Verhalten nach eine äusserst einfach organisirte Pflanze, ein Pilz, der Hefenpilz, *Torula cerevisiae.*

Die Oberhefe besteht aus einzelnen Zellen oder Bläschen von meistens ovaler Form und verschiedener Grösse bis zu höchstens 0,01 Millimeter Durchmesser. Wird eine solche Zelle (Fig. 2) in einen Malzauszug bei einer Temperatur von etwa 25° gebracht, so zeigen sich nach kurzer Zeit kleine Ausbauchungen, die sich vergrössern, bis die neue Zelle (2) die Grösse der früheren Zelle erreicht hat. An jeder der Zellen bilden sich dann neue Ausbauchungen (Fig. 4), die wieder sich ihrer-

Fig. 2.



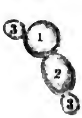
Fig. 3.



Fig. 4.



Fig. 5.



[1]) Vgl. Payen: Chem. Centralbl. 1865, S. 845. — [2]) Compt. rend. Bd. 66, S. 274. Dingler's polyt. Journ. Bd. 187, S. 491.

seits zu anhängenden Zellen ausbilden. Aus den alten Zellen entstehen so durch Knospung neue Zellen, welche mit der Mutterzelle im Zusammenhang bleiben, so dass leicht in wenigen Tagen sich 5, 6 und mehrere Generationen aneinander reihen, wie die Figuren 6 bis 9 zeigen.

Fig. 6.

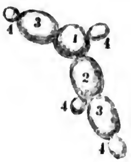


Fig. 7.

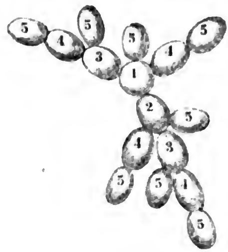


Fig. 8.

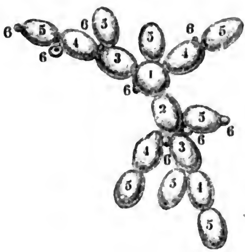


Fig. 9.



Jede einzelne Zelle ist ein für sich abgeschlossenes Kügelchen oder Bläschen, dessen Wandung aus Cellulose besteht; das Bläschen ist mit einer Flüssigkeit gefüllt, ein leicht zersetzbares Albuminat enthaltend; in dieser Flüssigkeit bilden sich, sobald die Zelle ausgewachsen ist, kleine Körnchen, die sich nun ihrerseits vermehren, bis die ganze Zelle mit solchen Körnchen erfüllt ist.

Die Unterhefe besteht aus einzelnen Zellen, welche mikroskopisch den Zellen der Oberhefe ähnlich sind, aber von sehr wechselnder Grösse. Bringt man die Unterhefezellen in Bierwürze von 0° bis 7°, so vermehren sie sich, aber die so entstandene Unterhefe besteht aus lauter einzelnen lockeren Zellen, nicht wie die Oberhefe aus zusammenhängenden Reihen von Zellen. Die Unterhefe vermehrt sich nicht durch Knospung, sondern wahrscheinlich durch Ausstreuung von Sporen, indem die einzelnen Zellen durch Zerplatzen die Körnchen austreten lassen, wobei dann aus jedem einzelnen Körnchen sich wieder eine isolirte Zelle bildet. Die

Digitized by Google

Unterhefe besteht, wie die Oberhefe, aus einer Zellenwandung von Cellulose und einem proteïnhaltenden Zelleninhalt.

Die Unterhefe kann in Bierwürze von 18° bis 25° gebracht allmälig in Oberhefe übergehen, wie umgekehrt die letztere in Bierwürze bei 0° bis 8° bald Unterhefe hervorbringt.

Beide Arten der Hefe verhalten sich in Beziehung auf ihre chemische Zusammensetzung gleich; sie enthalten Cellulose, Albuminkörper, Fette und Aschenbestandtheile, letztere besonders reich an Phosphaten von Alkalien und Erdalkalien. Payen fand in 100 Thln. Hefe: 28 Cellulose und Dextrin; 63 Eiweisskörper, 2 Fett und 6 Aschenbestandtheile. Im frischen Zustande enthält die Hefe etwa $^3/_4$ Wasser; eine speckige Hefe enthält 76 Wasser, 16 organische Bestandtheile und 8 Aschenbestandtheile. Die Elementaranalyse von Hefe gab nach Abzug der Asche:

	Oberhefe.	Unterhefe.
Kohlenstoff	49,4	47,6
Wasserstoff	6,7	6,3
Stickstoff	12,4	9,8
Sauerstoff und Schwefel .	31,5	36,3.

Trockne Presshefe enthält etwa 45 Proc. Albuminkörper, 3,5 Proc. verseifbares Fett und 8 Proc. Aschenbestandtheile, welche letztere in 100 Thln. nahe 47 Phosphorsäure, 22 Kali und 16 Natron enthalten [1]).

Der Schwefelgehalt beträgt in 100 Thln. etwa 0,6 Thle. Uebrigens ist die Hefe ein gemengter und in Zersetzung begriffener Körper, dessen Zusammensetzung daher nicht constant sein kann.

Wird Hefe mit Kalilauge behandelt, so bleibt Cellulose zurück, während ein Eiweisskörper sich löst; durch Essigsäure aus dieser Lösung gefällt ist er nach dem Trocknen gelb, spröde und hornartig und hält nach Abzug der anorganischen Bestandtheile: 55,1 Kohlenstoff, 7,5 Wasserstoff, 14,0 Stickstoff, 23,4 Sauerstoff und Schwefel.

Die Hefe ist eine einfach organisirte Zellenpflanze, welche die Fähigkeit hat, sich unter passenden Umständen fortzupflanzen. Wird die Hefe in eine reine, nicht zu concentrirte Zuckerlösung gebracht, so zerfällt sie in einfache Verbindungen, zugleich zerfällt der Zucker hauptsächlich in Alkohol und Kohlensäure neben geringen Mengen von anderen Körpern, Glycerin, Bernsteinsäure u. a. Ist aller Zucker zersetzt, so hört damit die „weinige Gährung" auf; das Zerfallen der Hefe geht aber für sich fort. Ist ein Ueberschuss von Zucker vorhanden, so hört die weinige Gährung auf, sobald alle Hefe zersetzt ist; der noch nicht vergohrene Zucker bleibt unverändert; auf 100 Thle. Zucker sind etwa 3 Thle. trockner Hefensubstanz zur vollständigen Vergährung erforderlich. Enthält die Zuckerlösung zugleich Eiweisskörper, so wird Hefe in diese

[1]) Zöller's ökon. Fortschritte 3ter Jahrg. Nro. 9 u. 10. S. 70.

Digitized by Google

Flüssigkeit gebracht zerfallen und die Gährung des Zuckers veranlassen, aber andererseits bilden sich auf Kosten der Eiweisskörper neue Hefenzellen, die Hefe vermehrt sich durch Neubildung, sie wächst fort; es gehen hier die Processe des Zerfallens von Hefe und Zucker und die Neubildung von Hefe neben einander und gleichzeitig vor sich. Ist aller Zucker zersetzt, so hört alsbald auch die Bildung von Alkohol und Kohlensäure auf, aber auch das Fortwachsen der Hefe hört auf, sobald der Zucker oder die stickstoffhaltenden Substanzen consumirt sind.

Wird Oberhefe in eine Zuckerlösung bei 15° bis 20° gebracht, so tritt eine rasche stürmische Gährung, „Obergährung" ein, die Kohlensäure entweicht in grossen Blasen, welche die Hefentheile an die Oberfläche der Flüssigkeit führen, wo die Hefe sich dann als Schaum oder „Oberhefe" sammelt. Unterhefe bringt bei 0° bis 8° eine viel langsamer verlaufende „Untergährung" hervor; die Kohlensäure entweicht langsam in kleinen Bläschen und die schweren Hefentheile werden nicht durch das Gas an die Oberfläche gerissen, sondern setzen sich zu Boden und sammeln sich als Unterhefe.

Die frische Hefe besitzt die Fähigkeit, Alkoholgährung zu erregen, in besonders hohem Grade; bei gewöhnlicher Temperatur feucht aufbewahrt verliert sie die gährungserregenden Eigenschaften bald; wird sie durch Auspressen von der Flüssigkeit möglichst befreit (Presshefe), so behält die so erhaltene weisse speckige Masse ihre Wirkung bei nicht zu hoher Temperatur mehrere Wochen lang, wenn auch die Gährung langsamer eintritt als mit frischer Hefe; durch Trocknen bei 100° oder durch Kochen mit Wasser verliert sie ihre gährungserregende Kraft je nach der Dauer des Erhitzens mehr oder weniger vollständig; in Zuckerlösung gebracht tritt dann nur langsam oder gar nicht Alkoholgährung ein. In concentrirter Zuckerlösung, sowie in reinem Glycerin soll das Ferment sich längere Zeit erhalten. Durch Mengen mit Stärkmehl und Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich die Hefe als „Hefenpulver" einige Zeit aufbewahren, aber solche trockene Hefe ist immer weniger wirksam als frische Hefe. Der Zusatz von grösseren Mengen Mineralsäuren, schwefliger Säure, Arsenik, von manchen Metallsalzen, wie Kupfervitriol, Quecksilberchlorid, von ätherischen Oelen, wie Terpentinöl, von Kreosot, sowie von grösseren Mengen Kochsalz oder Zucker hebt, wie auch höhere Temperatur, die Wirkung der Hefenpilze mehr oder weniger vollständig auf.

Man hat die Wirkung der Hefe auf den Zucker, das Zerfallen desselben in Berührung mit Hefe in Alkohol und Kohlensäure auf verschiedene Weise zu erklären versucht; man hat die Wirkung als eine katalytische bezeichnet (Berzelius), oder als Ansteckung, d. i. Uebertragung der Bewegung der sich zersetzenden Hefe auf die Atome des Zuckers (Liebig); in neuerer Zeit hat man das Zerfallen betrachtet als Folge des pflanzlichen Lebensprocesses der Hefenpilze, welche Zucker consumiren und nach dem Zerfallen diesen wieder zersetzt als Alkohol und Kohlensäure ausscheiden.

Digitized by Google

Nachdem Hefe als ein Pilz erkannt ist, ist vielfach die Frage erörtert, ob die Hefe und andere niedere Organismen nur aus Keimen entstehen können oder auch durch spontane Zeugung (Heterogenie) z. B. aus Eiweisskörpern; nach vielfachen Versuchen über Gährung von Weinmost (Thénard und Gay-Lussac) und über Gährung leicht zersetzbarer Körper überhaupt (Pasteur) scheint es nicht zweifelhaft, dass nur bei dem Vorhandensein von Hefenkeimen (die sich übrigens unter Umständen auch in der Luft finden) Hefenpilze sich bilden können. Hierfür spricht auch die Thatsache, dass gekochte Bierwürze oder ähnliche Flüssigkeiten ohne Zusatz von fertiger Hefe an der freien Luft schwierig in weinige Gährung übergehen und dass solche Gährung bei vollkommen staubfreier Luft gar nicht eintritt.

Die weinige Gährung von Zucker unter Einfluss von Hefe findet bei der Umwandlung von Traubenmost und Obstmost in Traubenwein oder Obstwein, bei der Gährung der Bier- und Branntweinwürze statt. Wenn Trauben- oder Obstsaft der Luft ausgesetzt wird, so bildet sich sehr bald Hefe; offenbar sind hier die Keime auf den Früchten vorhanden und mischen sich sogleich dem Saft bei. Der Würze von Bier oder Branntwein wird Hefe von einer früheren Operation zugesetzt; es bilden sich aus den Eiweisskörpern der Flüssigkeit neue Mengen Hefe, die nach hinreichender Vergährung der Würze abgenommen werden, um für neue Gährung verwendet zu werden, und besonders auch als Zusatz zum Brodteig, um in diesem eine beginnende Gährung hervorzurufen, die durch das Erhitzen des Teiges, das Backen, aufgehoben wird, deren Resultat aber die Umwandlung der zuerst dichten und festen Masse in ein leichtes lockeres und daher leichter verdauliches Brod ist. Der Zweck der Auflockerung des Teiges kann auch durch Zusatz von kohlensaurem Ammoniak oder durch Eintreiben von Kohlensäure erreicht werden, sowie durch Mischen des Teiges mit doppelt-kohlensaurem Natron und Salzsäure oder saurem phosphorsaurem Kalk [1]).

Myrosin.

Ein dem Emulsin analoger Körper, der im weissen und schwarzen Senfsamen vielleicht auch in anderen Cruciferen enthalten ist und sich durch seine Wirkung als Ferment für Myronsäure (S. 115) auszeichnet.

Zur Darstellung von Myrosin wird weisser Senfsamen mit kaltem Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit bei höchstens 40° zur Syrupsdicke verdampft und mit Alkohol ausgefällt, der Niederschlag nochmals in Wasser gelöst und im Vacuum verdampft.

---

[1]) Liebig: Dingler's polyt. Journ. Bd. 187, S. 183 u. 346; Bd. 191, S. 160. — [2]) Vgl. Pasteur: Compt. rend. Bd. 56, S. 1189; Bd. 61, S. 1091; Bd. 63, S. 305. Balard: Annal. de chim. et phys. (4) Bd. 4, S. 353. Lemaire: Compt. rend. Bd. 57, S. 958. Donne: Ebendas. Bd. 63, S. 301 u. 1072. Hoffmann: Ebendas. Bd. 63, S. 929. Hallier: Archiv d. Pharm. (2) Bd. 125, S. 195.

Digitized by Google

Das Myrosin ist dem Emulsin ähnlich, es löst sich in Wasser und wird durch Alkohol oder Säuren gefällt. Mit Myronsäure in wässeriger Lösung zusammengebracht bewirkt es die Zerlegung desselben und die Bildung von Senföl (s. S. 116).

Pepsin.

Ein im Magensaft enthaltenes Ferment, welches besonders die Verdauung der Proteïnstoffe zu bewirken scheint. Es ist noch nicht rein dargestellt. Man erhält es durch Digeriren der Drüsenhaut des gewaschenen Schweinemagens eines während der Verdauung getödteten Thieres mit Wasser bei 30⁰ bis 35⁰, Fällen der Lösung mit Bleisalz oder Quecksilberchlorid, Zersetzen des in Wasser vertheilten Niederschlages durch Schwefelwasserstoff, und Fällen des Filtrats mit Alkohol. Das Pepsin wird so in weissen Flocken erhalten, die nach dem Trocknen bei höchstens 45⁰ eine gelbe, gummiartige, im feuchten Zustande weisse voluminöse Masse bilden. Wird der bei der Magenfistel eines Hundes ausfliessende eiweissfreie Magensaft auf einen Dialysator von vegetabilischem Pergament gebracht, so bleibt Pepsinlösung, welche danach im Vacuum eingedampft wird.

Das jetzt vielfach als Arzneimittel angewendete sogenannte Pepsin wird häufig nach der oben angegebenen Methode dargestellt; oder durch Fällen des filtrirten Magensaftes durch starken Alkohol, nochmaliges Lösen des Niederschlages in Wasser und Fällen mit Alkohol. Wird der Magensaft mit verdünnter Phosphorsäure ausgezogen, und das Filtrat mit Kalkwasser neutralisirt, so fällt mit dem Kalkphosphat das Pepsin nieder; der Niederschlag in Salzsäure gelöst giebt eine Flüssigkeit, welche Fibrin und coagulirtes Eiweiss leicht löst [2]).

Das Pepsin ist in Wasser löslich, es wird durch Alkohol sowie durch Blei- und Quecksilbersalz oder Gerbsäure gefällt, auf Zusatz von Mineralsäure trübt sich die Lösung; durch Kochen coagulirt es nicht, verliert aber, wie andere Fermente, seine Wirksamkeit.

In sehr verdünnter, mit Salzsäure schwach angesäuerter Lösung von Pepsin quellen die coagulirten Albuminkörper, Eiweiss, Fibrin und Caseïn, zuerst auf und lösen sich dann besonders leicht bei einer Temperatur von 30⁰ bis 40⁰; 1 Thl. Pepsin in 60000 Thln. angesäuertem Wasser gelöst bewirkt in einigen Stunden die Lösung von coagulirtem Eiweiss. Aus diesem Grunde hat man das Pepsin als Arzneimittel benutzt, um die Verdauung der Proteïnstoffe zu befördern. Die Erfolge sind im Ganzen wenig befriedigend, da das Pepsin ein unreiner sehr veränderlicher Körper ist, daher seine Wirkung ungleich und unsicher sein muss.

---

[1]) Lehmann: Handbuch der phys. Chem., 2. Aufl., S. 188. Meissner; Zeitschrift f. rat. Med., (3.), Bd. 7, S. 1; Bd. 8, S. 280. — [2]) Brücke: Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. I, S. 257.

Digitized by Google

Peptone.

Die aus den Albuminsubstanzen durch Einwirkung der Verdauungsflüssigkeit entstandenen leicht löslichen Körper.

Zur Darstellung der Peptone werden Albuminsubstanzen mit künstlicher Verdauungsflüssigkeit (einem mit etwas Salzsäure angesäuerten Auszug der Magenschleimhaut vom Schweine) bei 30° bis 40° digerirt, bis der grösste Theil der Substanz gelöst ist; nach dem Aufkochen und Filtriren wird die Flüssigkeit concentrirt, durch Zusatz von Alkohol Kalk-Pepton gefällt und daraus oder aus der Barytverbindung das reine Pepton abscheiden.

Pepton ist ein weisser amorpher Körper, der sich nahezu in jedem Verhältniss in Wasser löst, in Alkohol aber unlöslich ist; die wässerige Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl links ab, ist sauer; sie gerinnt nicht beim Kochen; die Lösung wird durch Säuren, Ferrocyankalium und die meisten Metallsalze nicht verändert, durch Gerbsäure, Quecksilberchlorid und Bleiessig aber gefällt.

Die Peptone verhalten sich wie schwache Säuren; sie verbinden sich mit Basen und bilden mit den Alkalien und Erdalkalien in Wasser leicht lösliche, durch Alkohol fällbare Salze.

Als Peptone werden offenbar verschiedene Producte bezeichnet, die in gewissen Eigenschaften übereinkommen, die aber offenbar nach dem Material, aus welchem sie entstanden, und dem Grad der Verdauung verschieden sein müssen. Ihre Zusammensetzung ist daher unzweifelhaft wechselnd; sie sollen noch Schwefel enthalten.

Man hat neben Pepton auch Parapepton, Metapepton und Dyspepton unterschieden. Die Parapeptone sind in reinem Wasser wenig löslich, sie lösen sich bei Gegenwart von etwas Säure, durch Zusatz von etwas Alkali werden sie wieder gefällt. Metapeptone sind in reinem Wasser schwer löslich, bei Zusatz von wenig Säure scheiden sie sich in Flocken ab, die sich in etwas mehr Säure lösen, bei weiterm vorsichtigen Zusatz von Mineralsäure aber wieder gefällt werden. Dyspepton, ein bei der Verdauung von Caseïn entstehender fetthaltender Körper, ist in Wasser unlöslich und löst sich schwer in verdünnten Säuren.

Protsäure[1]),

eine in der Fleischflüssigkeit der Fische (bei Plötzen *Leuciscus rutilus*), nicht im Fleisch warmblütiger Thiere enthaltene Säure, in ihrer Zusammensetzung den Albuminkörpern sich anschliessend. Die Protsäure ist im trocknen Zustande eine gelbliche, spröde, amorphe Masse, auch in kochendem Wasser schwer löslich; die wässerige Lösung wird beim Eintrocknen

[1]) Limpricht: Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 127, S. 185.

Digitized by Google

gallertartig. Die Säure wird dargestellt durch Auswaschen des Fischfleisches mit kaltem Wasser, Aufkochen, um Eiweiss abzuscheiden, Fällen des Filtrats mit Barytwasser und Eindampfen der vom Niederschlag abfiltrirten Lösung; nach Trennung des Kreatins und vorsichtiger Neutralisation mit Säure bildet sich ein flockiger Niederschlag von Protsäure. Die Säure ist leicht löslich in verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure und in Essigsäure, welche letztere Lösung durch Blutlaugensalz nicht gefällt wird. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich viel Leucin.

Ptyalin.

Ein im Speichel enthaltenes Ferment, welches sich durch die Fähigkeit auszeichnet, Amylum in Dextrin oder Zucker umzuwandeln; es wirkt aber auch auf andere Körper zersetzend; so bewirkt es das Zerfallen des Salicins und anderer Glucoside und bewirkt auch die Lösung von Albuminstoffen. Es findet sich im Speichel an Alkali gebunden; man erhält es durch Ausziehen des eingedampften Speichels mit Alkohol und Aether, es bleibt als eine in Wasser schwer lösliche, bei Zusatz von Alkali leichter sich lösende Masse, die durch Säuren getrübt, durch viele Metallsalze gefällt wird.

Das sogenannte Ptyalin ist ein Gemenge verschiedener Stoffe; nach Covacs ist es ein schwefelhaltender Eiweisskörper [1]).

Schleimstoff.

Mucin. Ein schwefelfreier, stickstoffhaltender Körper, der sich namentlich im Secrete der Schleimhäute, dem thierischen Schleim, findet und in den mit Schleimhäuten ausgekleideten Cysten und in der Ranulaflüssigkeit.

Mucin ist eine graue oder weissliche Masse, die in Wasser aufquillt und eine zähe, fadenziehende Flüssigkeit bildet; die Gegenwart von Alkalisalzen wie von Chlornatrium befördert das Aufquellen; solche Lösungen schäumen meistens stark. Durch Alkohol, Mineralsäure und auch durch Essigsäure wird das Mucin aus der wässerigen Flüssigkeit als flockiger Niederschlag abgeschieden, der sich auch in überschüssiger Essigsäure nicht löst. Es löst sich leicht in verdünnten Alkalien oder Erdalkalien.

Die wässerige Lösung des Schleimstoffs gerinnt nicht beim Kochen; die neutrale oder schwach alkalische Lösung wird durch die Salze von Blei, Silber, Kupfer, Quecksilber und Eisen auch durch Gerbsäure nicht gefällt; die schwach alkalische Lösung wird aber durch basisch-essigsaures Blei niedergeschlagen.

Durch fortgesetztes Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird Mu-

[1]) Lehmann: Phys. Chem., Bd. II, S. 13. Covacs: Journ. de pharm. [3] Bd. 42, S. 92.

Digitized by Google

cin zersetzt, es bildet sich ein löslicher Albuminkörper und etwas Glucosid nach Eichwald, Tyrosin und Leucin nach Städeler. Durch Kochen mit Kalkwasser bildet sich ein sehr leicht löslicher Körper, Schleimpepton von Eichwald.

Mucin kann aus den Speicheldrüsen, nachdem sie mit Glaspulver oder Sand zerrieben sind, durch Ausziehen mit Wasser und Fällen mit Essigsäure, erhalten werden. Aus der mit Sand zerriebenen Weinbergsschnecke wird Schleimstoff durch Kochen mit Wasser und Fällen des Filtrats mit Essigsäure erhalten; der Niederschlag wird durch Auflösen in Kalkwasser und Fällen mit überschüssiger Essigsäure gereinigt.

Pyin, Pyocyanin, Pyoxanthin.

Pyin. Ein in manchem Eiter enthaltener Körper, der sich auch in dem in Wasser löslichen Theile vieler Geschwülste findet. Die wässerige Lösung wird durch Kochen nicht coagulirt. Es wird durch Alkohol, Alaunlösung oder Ferrocyankalium gefällt, eben so durch Essigsäure, die es auch im Ueberschuss nicht löst. Pyin, so wie es bis jetzt untersucht ward, ist auch wohl ein Gemenge verschiedener Stoffe.

Pyocyanin. Mancher Eiter färbt die Verbandstücke blau; der blaue Farbstoff das Pyocyanin lässt sich durch wässerigen Weingeist entziehen; durch Abdampfen, Ausziehen des Rückstandes mit Chloroform und Behandeln der Chloroformlösung mit verdünnter Schwefelsäure wird eine rothe Lösung erhalten, aus welcher durch Behandeln mit kohlensaurem Baryt, Schütteln mit Chloroform und Verdampfen das Pyocyanin in blauen Prismen sich abscheidet; durch Aether wird zuweilen ein gelber Farbstoff das Pyoxanthin entzogen.

Das Pyocyanin löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, weniger leicht in Aether, in Säure löst es sich mit rother Farbe, Alkalien machen die Flüssigkeit wieder blau.

Pyoxanthin, Pyoxanthose, ein in gelben Nadeln krystallisirender Körper, der sich leichter in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löst, als in Wasser; Säuren färben die Lösung roth, Alkalien violett.

Leimgebende Stoffe und Leim.

Als Leim, Gallerte oder thierische Gallerte bezeichnen wir einzelne thierische Substanzen, welche in kaltem Wasser aufquellen, in kochendem Wasser sich lösen und eine Lösung geben, welche beim Er-

[1]) Scherer: Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 57, S. 196. Städeler: Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 111, S. 12. Eichwald: Ebendas. Bd. 134, S. 177. Nach Scherer soll Mucin 52,2 Kohlenstoff, 7,0 Wasserstoff, 12,6 Stickstoff und 28,2 Sauerstoff enthalten; nach Eichwald 49,9 Kohlenstoff, 6,8 Wasserstoff, 8,5 Stickstoff und 34,8 Sauerstoff. — [2]) Fordos: Chem. Centralbl. 1860, S. 772; 1863, S. 964. Lücke: Ebendas. S. 965.

Digitized by Google

kalten gallertartig erstarrt oder gelatinisirt. Leim findet sich im thierischen Körper nicht fertig gebildet oder nur in vereinzelten Fällen in Folge krankhafter Umänderungen; er bildet sich aber leicht bei fortgesetztem Kochen der sogenannten leimgebenden Gewebe mit Wasser; zu diesen Geweben gehören namentlich: die fibrösen und serösen Häute, das Bindegewebe, die Lederhaut, die Ringsfaserhaut der Venen und Lymphgefässe, Knorpel, Knochensubstanz, Sehnen u. s. w. Diese Gewebe lösen sich bei fortgesetztem Kochen mit Wasser langsam in dem Maasse auf, wie sie sich in Leim umsetzen, während fremde Substanzen wie auch das elastische Gewebe ungelöst zurückbleiben.

Die leimgebenden Gewebe, welche organisirt im Thierkörper vorkommen, sind, wie es scheint, Producte der Umwandlung der Proteïnsubstanzen im thierischen Organismus, sie nähern sich in ihrer Zusammensetzung den Eiweisskörpern; bei der Zersetzung des Leims treten häufig ähnliche Producte auf, wie bei der Zersetzung der Albuminkörper, was für ihre Verwandtschaft spricht. Der Unterschied in der Zusammensetzung und dass sie durch Salpetersäure oder Ferrocyankalium nicht gefällt werden, unterscheidet sie von den Albuminkörpern. Sie sind besonders fäulnissfähig, bei der trocknen Destillation hinterlassen sie Kohle (Knochenkohle), die zum Entfärben benutzt wird.

Die Löslichkeit des Leims, die Bildung von Gallerte, das Polarisationsvermögen der Lösung nach links, die Unlöslichkeit in Alkohol, die leichte Fäulniss, die Verbindung mit Gerbsäure und mehrere andere Eigenschaften kommen allem Leim zu; doch sind nach verschiedenen anderen Reactionen, sowie nach der Zusammensetzung zwei verschiedene Arten des Leims zu unterscheiden, das Glutin oder der Knochenleim, und das Chondrin oder der Knorpelleim. Es ist nicht gelungen, Glutin in Chondrin umzuwandeln oder umgekehrt. Es ist wahrscheinlich, dass es noch verschiedene Arten von Leim giebt, die sich in einzelnen Eigenschaften von einander unterscheiden, so dass es sich hier, wie bei den Eiweisskörpern, um Gruppen ähnlicher Körper handelt.

Der Leim enthält Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel (s. unten); er zeigt noch die gleichen Bestandtheile und die gleiche quantitative Zusammensetzung wie die leimgebenden Gewebe, aus denen er entstand; diese erleiden bei der Umwandlung keine bemerkbare Gewichtsveränderung, so dass hier keine Zersetzung, sondern wahrscheinlich nur eine moleculare Umwandlung stattgefunden hat; wenn nicht vielleicht gleichzeitig dabei die Elemente des Wassers aufgenommen wurden. Die Constitution des Leims ist unbekannt; der empirischen Formel nach lässt er sich als die Elemente von Kohlenhydrat + Ammoniak — Wasser enthaltend betrachten.

Leim macht zuweilen einen Bestandtheil unserer Nahrungsmittel aus und wird diesen vielfach zugesetzt (Gallerte); nach dem jetzigen Zustande der Wissenschaft ist es sehr zweifelhaft, dass Leimstoffe im Thierkörper zur Bildung von Proteïnstoffen beitragen; ob Leim aber zur Bil-

Digitized by Google

dung von leimgebenden Geweben dienen kann, ist nicht ermittelt; bestimmt können aber Leimsubstanzen nicht die Proteïnsubstanzen bei Ernährung der Thierkörper ersetzen.

Knochenleim.

Glutin. Knochengallerte. Gelatine. Der durch Kochen von Knochenknorpel, Sehnen, Bindegeweben, von thierischer Haut, Kalbsfüssen, Fischblasen und Fischschuppen u. s. w. erhaltene Leim. Ein im leukämischen Blut aufgefundener Stoff ist dem Glutin sehr ähnlich, vielleicht damit identisch.

Der Leim enthält im Mittel nach verschiedenen Analysen: Kohlenstoff 49,3; Wasserstoff 6,6; Stickstoff 18,3; Sauerstoff 35,3; Schwefel 0,5. Leim hat daher die gleiche Zusammensetzung wie Hausenblase und Sehnen, aus denen es dargestellt wird. Die Zusammensetzung des Leims lässt sich, wenn man den Schwefelgehalt nicht berücksichtigt, annähernd durch die Formeln $C_{96}H_{82}N_{15}O_{36}$ oder $C_{12}H_{10}N_2O_5$ ausdrücken.

Der Leim bildet sich aus den leimgebenden Geweben (Collagen) ohne Veränderung der Zusammensetzung; 100 Thle. reiner Hausenblase geben 100 Thle. reinen Leim; nach anderen Angaben soll das leimgebende Gewebe etwas Wasser aufnehmen, um Leim zu bilden.

Der reine Knochenleim ist farblos, glasartig durchsichtig, geruch- und geschmacklos und spröde. Er quillt in kaltem Wasser stark auf und verliert an Durchsichtigkeit; beim Erhitzen mit Wasser löst er sich leicht zu einer Flüssigkeit, welche beim Erkalten gallertartig erstarrt; 1 Thl. Leim giebt mit 100 Thln. Wasser eine beim Erkalten gelatinisirende Flüssigkeit, deren Consistenz jedoch nach dem Rohmaterial, aus welchem der Leim dargestellt wird, sich verschieden zeigt. Durch länger anhaltendes Kochen der Lösung verliert sie die Eigenschaft, beim Erkalten zu gelatinisiren, sowie auch durch Zusatz von concentrirter Essigsäure, welcher den Leim leichter löst; verdünnte Mineralsäuren und Alkalien verhindern das Gelatinisiren nicht. Aether und Alkohol lösen den Knochenleim nicht; letzterer fällt ihn aus der wässerigen Lösung als eine zusammenhängende elastische Masse. Die Leimlösung polarisirt links; beim Erwärmen nimmt das Drehungsvermögen ab: bei 25° ist es — 130°, bei 40° — 123°. Auch durch Zusatz von Natronlauge oder von Säuren wird das Drehungsvermögen schwächer.

Der Leim schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich bei höherer Temperatur; hinreichend erhitzt zeigt sich der Geruch nach verbranntem Horn. Bei der trocknen Destillation bilden sich in reichlicher Menge ammoniakalische Producte, Schwefel- und Cyanverbindungen und kohlensaures Salz, Ammoniak, Methylamin, Trimethylamin, Aethylamin, Butylamin, Amylamin, die Basen der Picolinreihe, Picolin, Pyridin, Lutidin, Parvolin und das ähnliche Pyrrhol. Im feuchten Zustande geht der Leim an der Luft sehr leicht in Fäulniss über; es bilden sich hierbei ähn-

Digitized by Google

liche Producte wie bei Fäulniss der Proteïnsubstanzen; Zusatz von Essigsäure verhindert die Fäulniss von Leim, ohne seiner Klebkraft Eintrag zu thun. Ozon zerstört den Leim in schwach alkalischer Lösung bald; die so veränderte Lösung gelatinisirt beim Erkalten nicht mehr. Wird Chlorgas in eine Leimlösung geleitet, so scheidet sich ein weisser fester Körper theils in Flocken, theils als durchsichtige gallertartige Masse ab; dieser Körper enthält Chlor (nach Mulder chlorige Säure, verbunden mit Glutin); er zersetzt sich im feuchten Zustande bei 100°. Brom und Jod wirken ähnlich wie Chlor.

Leim löst sich unter Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure; wird die Flüssigkeit nach Zusatz von Wasser gekocht, so bildet sich ausser einigen unkrystallisirbaren nicht näher gekannten Körpern besonders Leucin und Glycin, welches letztere auch als „Leimsüss" oder „Leimzucker" „Glycocoll" bezeichnet ist. Aehnliche Producte bilden sich beim Kochen mit anderen Säuren, oder mit verdünnten Alkalien. Beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure, oder mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure werden ähnliche Producte wie bei Zersetzung der Eiweisskörper erhalten: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Capronsäure, Benzoësäure, Collinsäure (s. S. 453) und die Aldehyde: Aldehyd, Butyral und Benzoylwasserstoff, ausserdem Cyanwasserstoff, Valeronitril und Valeracetonitril und ein schweres, nach Zimmt riechendes Oel. Durch Einwirkung von chromsaurem Kali im Licht wird Leim unlöslich in Wasser, im Dunkeln findet diese Einwirkung nicht statt; hierauf beruht die Darstellung von Lichtbildern auf mit Leim und saurem chromsaurem Kali präparirten Flächen; nach der Einwirkung des Lichts löst Wasser den Leim nur an den nicht belichteten Stellen. Salpetersäure zersetzt das Glutin beim Kochen, hauptsächlich Oxalsäure und Zuckersäure bildend.

Manche Salze, Kochsalz, Salmiak, Salpeter u. a., sowie verdünnte Säuren verhindern das Gelatiniren einer Leimlösung. Alaunlösung fällt den Leim nicht; in einem Gemenge von Leim- und Alaunlösung bringt erst eine grössere Menge Kali, als zur Fällung des reinen Alauns nöthig wäre, einen Niederschlag hervor, der aus Leim und basisch-schwefelsaurer Thonerde besteht. Eisenoxydsalz verhält sich wie Thonerdesalz. Blei-, Kupfer- und Silbersalze, Ferro- und Ferridcyankalium fällen Leimlösung nicht; Quecksilberchlorid giebt damit einen Niederschlag. Gerbsäure erzeugt auch in verdünnten Leimlösungen einen flockigen oder käsigen Niederschlag, der sich bei Zusatz von etwas Säure oder Alaun leicht abscheidet und in Wasser fast ganz unlöslich ist. Wichtig ist die Thatsache, dass nicht nur der Leim, sondern schon die leimgebenden Gewebe sich mit Gerbsäure zu einer in Wasser unlöslichen, der Fäulniss nicht fähigen Verbindung dem Leder vereinigen, welches dann beim Kochen mit Wasser nicht mehr oder schwieriger Leim giebt.

Leim wird aus verschiedenen Materialien dargestellt und in sehr verschiedenem Grade der Reinheit nach Darstellung und Verwendung er-

Digitized by Google

halten; man wendet zur Leimfabrikation Abfälle von Pergament oder von thierischen Häuten, von Leder aller Art, Flechsen, Klauen, Sehnen, Knochen und sonst verschiedene thierische Stoffe an.

Der gewöhnliche Leim, Tischlerleim, wie er vielfach in den Gewerben Verwendung findet, wird aus Abschnitzeln von Thierhäuten, aus Flechsen, Sehnen u. s. w. dargestellt. Die Thierstoffe werden abgewaschen, um anhängende Unreinigkeiten zu entfernen, in dünner Kalkmilch macerirt und nach dem wiederholten Abwaschen längere Zeit mit Wasser gekocht, um das Bindegewebe in Leim umzuwandeln, wozu Kochen in verschlossenen Gefässen bei etwas erhöhtem Druck zweckmässig ist; nachdem die Leimsubstanz gelöst ist, lässt man die Flüssigkeit durch Absetzen sich klären und die klare Lösung in hölzernen Formen erkalten; die steife Gallerte wird dann in Scheiben geschnitten, und auf Netzen an der Luft getrocknet.

Ein besserer Leim wird aus Pergamentabfällen und reineren Abfällen der Weissgerberei, von Handschuhleder u. s. w. erhalten.

Der Knochenleim, die Knochengallerte oder Gelatine, welche zuweilen in fast farblosen dünnen Tafeln im Handel vorkommt und namentlich auch zur Darstellung von Gallerte Anwendung findet, wird häufig aus reinen Knochen dargestellt, die zu dem Ende zuerst abgewaschen und zur Entfernung von Unreinigkeiten und Fett mit Wasser ausgekocht werden, worauf sie in der Kälte mit verdünnter Salzsäure von etwa 5° B. macerirt werden, um die Kalksalze zu lösen; das zurückbleibende Gewebe wird darnach durch Kochen mit Wasser in Leim verwandelt.

Statt das Fett durch Auskochen mit Wasser abzuscheiden, kann es auch durch Schwefelkohlenstoff entzogen werden. Um möglichst farblosen Leim zu erhalten, hat man das gekalkte und ausgewaschene Leimgut zuerst mit schwefliger Säure behandelt.

Aehnliche Gallerte, wie aus Knochen, ward früher besonders aus geraspeltem Hirschhorn (*Gelatina cornu cervi*) erhalten.

Die Hausenblase, *Ichtyocolla*, besteht aus der inneren fleischigen und gefässreichen Haut der Schwimmblase des Hausen (*Accipenser Huso*) und verschiedener anderer Fische; die Schwimmblase wird nach dem Ausnehmen der Länge nach aufgeschnitten, durch Abwaschen mit Wasser gereinigt und ausgespannt in der Sonne getrocknet. Die Hausenblase, welche in verschiedener Form im Handel vorkommt, besonders als Ringel- oder Kringelhausenblase, löst sich beim längeren Kochen in Wasser und giebt den Fischleim. Die Hausenblase wird als Klebmittel bei Darstellung des sogenannten englischen Pflasters, sowie zur Darstellung von Glaskitt (s. S. 374) und zur Verfertigung des zum Durchzeichnen dienenden Glaspapiers benutzt.

Glutin oder Leim findet in verschiedener Form mannigfache Anwendung. Reine Gelatine dient zur Darstellung von Gallerten oder Gelées; die Hirschhorngallerte (*Gelatina cornu cervi*) fand früher namentlich häufig als Arzneimittel Anwendung. Leimlösung dient zum Klären von

Digitized by Google

gerbstoffhaltenden Flüssigkeiten, indem der sich ausscheidende gerbsaure Leim die fein suspendirten Unreinigkeiten einhüllt und mit sich reisst; zum Klären von Wein und Bier wird hauptsächlich gelöste Hausenblase verwendet. Zur Darstellung von reinen Gelatinefolien, wie sie, farblos oder durch verschiedene Farbstoffe verschieden gefärbt, zum Druck, zur Darstellung von künstlichen Blumen u. s. w. zur Anwendung kommt, wird reine Gelatine in concentrirter Lösung mit Zusatz von etwas Oxalsäure und etwas Weingeist geklärt. Durch Einlegen von Gelatinetafeln in eine Lösung von essigsaurer oder schwefelsaurer Thonerde erhält man sogenanntes künstliches Elfenbein.

Besonders bekannt ist die Anwendung von mehr oder weniger unreinem Glutin als Klebmittel als „Tischlerleim"; der Tischlerleim kommt in gelblichen bis dunkelbraun gefärbten Tafeln vor, dem zuweilen noch fremde Substanzen wie Zinkweiss, Bleiweiss, schwefelsaurem Blei u. a. zugesetzt sind.

Leim in Lösung mit arabischem Gummi und Zucker vermischt und verdampft giebt den Mundleim. Mit Zuckersyrup oder Glycerin vermischt bildet Leim eine elastische, nicht erhärtende Masse, welche zur Darstellung der Schwärzewalzen der Buchdrucker und zum Abformen benutzt wird [1]).

Da feuchter Leim für sich bald fault, so lässt sich Leim auch in concentrirter wässeriger Lösung nicht aufbewahren; man hat einen flüssigen haltbaren Leim aber durch Zusatz von verdünnter Säure erhalten, so aus 100 Thln. Leim, 100 Thln. Wasser und 6 Thln. Salpetersäure von 1,32 specif. Gewicht; oder durch Lösen von Leim in wässeriger Essigsäure; Zusatz von wenig Alaun und Weingeist macht den flüssigen Leim noch haltbarer.

Der Leim findet sich auch in manchen unserer Nahrungsmittel, so in der Fleischsuppe, besonders beim Auskochen von Knochen, Kalbsfüssen u. dgl.; Leim ist aber kein eigentliches Nahrungsmittel, er kann die Proteïnsubstanzen nicht ersetzen.

Chondrin.

Knorpelleim [2]). Diese zuerst von J. Müller vom Glutin unterschiedene Leimsubstanz findet sich nicht fertig im thierischen Körper, sondern bildet sich beim Kochen gewisser Gewebe (Chondrogen) mit Wasser in ganz analoger Weise wie Leim aus leimgebenden Geweben. Der Knorpelleim bildet sich beim Kochen der permanenten Knorpel mit Wasser, aber auch aus den Knochenkorpeln vor der Ossification, ehe sich

---

[1]) Vergl. Dingler's polyt. Journ. Bd. 187, S. 272. — [2]) J. Müller: Poggend. Annal. Bd. 38, S. 295. Mulder: Dessen phys. Chemie, Braunschweig 1844 bis 1851, S. 597 u. 609. Scheerer: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 40, S. 49. Hoppe: Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 56, S. 129.

Digitized by Google

Knochenerde darin abgelagert hat, und aus vielen krankhaften Geschwülsten.

Boedecker fand in einem Eiter eine wie Chondrin sich verhaltende Substanz.

Durch Kochen von Eiweiss mit Salzsäure bei abgehaltener Luft soll ein dem Chondrin ähnlicher Körper erhalten werden.

Das Chondrin enthält im Mittel 50,3 Kohlenstoff, 6,7 Wasserstoff, 14,5 Stickstoff, 28,1 Sauerstoff und 0,4 Schwefel; unterscheidet sich also von Glutin durch den merklich geringeren Stickstoffgehalt.

Chondrin bildet eine farblose oder schwach gefärbte, durchsichtige, hornartige Masse, es verhält sich in vielen Beziehungen wie Knochenleim, es quillt in kaltem Wasser auf und löst sich in kochendem Wasser, die Lösung gelatinisirt, wenn nicht zu verdünnt, beim Erkalten; in Aether und Alkohol ist es unlöslich; Alkohol scheidet es aus der wässerigen Lösung ab; wird es sehr lange mit Wasser gekocht, so bildet sich ein in Wasser, Alkohol und Aether unlöslicher, in wässerigen Alkalien löslicher, amorpher Körper.

Chondrin polarisirt links; in schwach alkalischer Lösung $= -213^0$; auf Zusatz eines gleichen Volums Natronlauge ist das Drehungsvermögen $= -552^0$, auf Zusatz eines gleichen Volums Wasser fällt es dann auf -281^0.

Das Chondrin wird am leichtesten durch 24stündiges Kochen von Rippen-, Kehlkopf- oder Gelenkknorpeln mit Wasser erhalten; Kochen bei erhöhtem Druck beschleunigt die Bildung von Chondrin. Durch Fällen mit Alkohol oder Trocknen und Behandeln mit Alkohol wird es gereinigt. Um die beigemengten Aschenbestandtheile, 4 bis 6 Proc., zu entfernen, wird es aus seiner wässerigen Lösung durch Essigsäure gefällt und nach dem Auswaschen in Wasser gelöst; das so gereinigte Chondrin, welches etwa noch 0,7 Aschenbestandtheile enthält, ist schwerer löslich in kochendem Wasser als vorher.

Da die Knochenknorpel nach der Ossification Glutin, vor derselben aber, sowie zuweilen in Folge krankhafter Veränderungen Chondrin geben, so muss hier also im Thierkörper die Umwandlung des einen Leimgewebes in das andere stattfinden.

Chlor, Brom und Jod wirken auf Chondrin wie auf Glutin.

Gegen manche Reagentien zeigt Chondrin ein vom Knochenleim verschiedenes Verhalten. Seine wässerige Lösung wird durch Essigsäure gefällt, überschüssige Säure löst den Niederschlag nicht; schon durch fortgesetztes Auswaschen mit Wasser wird aber alle Säure entfernt. Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure geben mit Chondrin Niederschläge, die sich schon in einem geringen Ueberschuss der Säure lösen. Alaun, Eisenoxydul- und -oxydsalze, Kupfer-, Blei-, Silber- und Quecksilberoxydulsalze fällen es; Quecksilberchlorid bringt nur eine schwache Trübung hervor. Bei Einwirkung concentrirter Schwefelsäure bildet es Leucin, aber kein Glycocoll. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure bildet Chon-

Digitized by Google

drin neben anderen nicht näher untersuchten Producten einen schwierig krystallisirbaren Zucker, die Chondroglucose, deren Drehungsvermögen, $[\alpha]\, g = -45^{0}5$, sich beim Erwärmen nicht merkbar ändert, die schwierig in Gährung geht und immer nur theilweise vergährt, wobei ein die alkalische Kupferlösung reducirender, aber nicht gährungsfähiger Zucker zurückbleibt, welche also ein ähnliches Verhalten wie Melitose zeigt. Chondroglucose giebt mit Kalk keine schwer lösliche Verbindung [1]).

Beim Kochen von Chondrin mit starker Kalilauge oder beim Schmelzen mit Kalihydrat bilden sich Glycocoll und Leucin, aber kein Tyrosin. Beim Kochen mit kaustischem Baryt entsteht kein Glycocoll.

Bei der Fäulniss oder der trocknen Destillation von Chondrin, sowie bei Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure bilden sich dieselben Producte wie bei Zersetzung von Knochenleim; bei der Destillation mit Chromsäure soll sich viel Blausäure, aber weder Ameisensäure noch Essigsäure bilden. Unter den flüchtigen hier bei der Oxydation entstehenden Producten findet sich eine der Benzoesäure nahestehende, vielleicht ihr homologe Säure, die Collinsäure, welche bis jetzt nur als Oxydationsproduct von Leim oder Eiweisssubstanzen mittelst Chromsäure erhalten und von Fröhde [2]) entdeckt wurde. Ihre Zusammensetzung ist $= C_{12}H_4O_4$.

Die Collinsäure ist eine in weissen Prismen krystallisirende Säure, welche sich wenig in kochendem Wasser, leicht in Aether löst; mit Wasser erhitzt schmilzt sie bei 97°, trocken erhitzt etwas über 100°, stärker erhitzt sublimirt sie.

Die Collinsäure wird erhalten, indem man das saure Destillat aus Leim oder Proteïnkörpern mit Chromsäure, nach der Neutralisation mit kohlensaurem Natron zur Entfernung der flüchtigen nicht sauren Körper abdampft und die dabei eingetrocknete Masse mit Schwefelsäure zersetzt; wird der Rückstand mit wenig Wasser zum Sieden erhitzt, so schmilzt die Collinsäure zu einer röthlichen Masse zusammen, welche nach dem Abwaschen durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Die Collinsäure ist eine starke Säure; ihre Salze sind getrocknet: $MO . C_{12}H_3O_3$. Die Alkalisalze sind in Wasser löslich. Das Barytsalz, $BaO . C_{12}H_3O_3 + HO$, ist leicht löslich in Wasser und krystallisirbar. Das Silbersalz, $AgO . C_{12}H_3O_3$, krystallisirt beim Verdampfen der Lösung in Schuppen. Ein basisches Silbersalz ist $= 2\,AgO . C_{12}H_3O_3$.

Anhang zu den leimgebenden Stoffen.

Seide.

Die rohe Seide, das Gespinnst des Seidenwurms, ist der Hauptsache nach ein Gemenge von Fibroïn und Sericin, gemengt mit etwas Farbstoff und

---

[1]) Fischer u. Boedecker: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 117, S. 111. De Bary: Jahresber. 1866, S. 715. — [2]) Fröhde: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 80. S. 344.

Digitized by Google

Fett; es enthält eiweissartige Substanzen jedenfalls nicht in wesentlicher Menge. Die im Schlauch des Seidenwurms unmittelbar vor der Verpuppung enthaltene, rasch zu einer weissen elastischen Masse erstarrende Seidensubstanz scheint im Wesentlichen nur aus Fibroïn zu bestehen, welches vielleicht erst beim Einspinnen des Thieres in zwei sehr feinen Fäden austretend sich an der Luft oberflächlich oxydirt und dadurch theilweise in Sericin übergeht. Die Seide wird durch längeres Kochen mit Wasser zerlegt, indem sich Sericin löst, Fibroïn aber zurückbleibt. Seide löst sich leicht in wässeriger Kalilauge, sie löst sich in einer concentrirten Lösung von basischem Chlorzink von 1,71 specif. Gewicht, welche durch Erhitzen von Chlorzink mit Zinkoxyd erhalten wird, und in Nickeloxydul-Ammoniak, wie auch in Kupferoxyd-Ammoniak; sie löst sich in letzterer Flüssigkeit aber weniger reichlich, und langsamer als Baumwolle.

Fibroïn. Seidenfaserstoff. Seidenfibrin, $C_{30}H_{23}N_5O_{12}$ nach Städeler [1]) und Cramer. Der unlösliche Bestandtheil der Seide, wahrscheinlich auch der sogenannten Herbstfäden und vielleicht der Spinnengewebe. Es bleibt bei längerem Kochen von Rohseide mit Wasser im Papin'schen Topf zurück, etwa $^2/_3$ des Gewichts der Seide betragend; nach dem Trocknen wird es durch Behandeln mit Alkohol und Aether von Fett und anderen fremden Beimengungen gereinigt. Oder man behandelt die Rohseide mit kalter Natronlauge, und den abgewaschenen farblosen Rückstand mit verdünnter Salzsäure; der unlösliche Rückstand ist dann Fibroïn.

Das Fibroïn hat noch die Form der Fäden, es ist weiss, glänzend, geruch- und geschmacklos; es lässt sich leicht zerreissen, aber nicht zerreiben; es ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, auch in Ammoniak und verdünnten Alkalien löst es sich nicht; in concentrirter Essigsäure ist es wenig löslich. Es löst sich in concentrirter Kalilauge, in Kupferoxyd-Ammoniak, in Nickeloxydul-Ammoniak, in basischem Chlorzink und in concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure; aus den alkalischen oder sauren Lösungen scheidet es sich bei dem Neutralisiren wieder unzersetzt ab. Eigenthümlich ist es, dass es hierbei meist sich fadenförmig zeigt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Fibroïn zersetzt, es bildet sich Tyrosin, Leucin und Glycocoll, und zwar das erstere in viel geringerer Menge als die beiden letzten Körper.

Spongin [2]). Die Gewebssubstanz des Badeschwamms ist dem Fibroïn der Seide sehr ähnlich, sie zeigt im Wesentlichen das gleiche Verhalten; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure soll sich aber nur Glycocoll und Leucin, kein Tyrosin bilden.

---

[1]) Mulder: Poggend. Annal. Bd. 37, S. 594. Städeler: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 111, S. 12. Cramer: Chem. Centralbl. 1866, S. 1. Bolley: Journ. f. prakt. Chemie Bd. 93, S. 347. Persoz: Chem. Centralbl. 1863, S. 165. Schlossberger: Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 107, S. 20; Bd. 110, S. 244. Ozanam: Dingl. polyt. Journ. Bd. 167, S. 399. — [2]) Städeler: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 111, S. 17.

Digitized by Google

Sericin. Seidenleim, $C_{30}H_{25}N_5O_{16}$ (Städeler und Cramer[1]). Es kann sich nach der Formel aus dem Fibroïn durch Aufnahme von Sauerstoff und Wasser gebildet haben. Der Seidenleim wird durch Auskochen von Seide mit Wasser und Fällen der abgepressten Flüssigkeit mit Bleiessig abgeschieden; der in Wasser vertheilte Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt und aus dem Filtrat der Leim durch Alkohol gefällt. Nach dem Trocknen und Ausziehen mit Alkohol und Aether ist es ein farb-, geruch- und geschmackloses Pulver, welches in kaltem Wasser stark aufquillt und sich in heissem Wasser leichter löst als gewöhnlicher Leim; eine Lösung von 1 Thl. Sericin in etwas mehr als 100 Thln. Wasser gelatinirt noch beim Erkalten; nach anhaltendem Kochen der Lösung für sich, sowie nach Zusatz von Essigsäure oder Alkali gelatinisirt sie nicht mehr. Die Lösung von Sericin wird durch Gerbsäure, sowie durch Alaun und die meisten Metallsalze gefällt. Beim Kochen mit wässeriger Schwefelsäure (1 Vol. Säurehydrat 4 Vol. Wasser) bildet sich kein Glycocoll, wenig Leucin, hauptsächlich Tyrosin und

Serin[2]). Dieser dem Alanin nahestehende Körper hat die Zusammensetzung $C_6H_7NO_6$. Um es darzustellen, wird eine Lösung von unreinem Seidenleim in etwa 10 bis 12 Thln. Wasser mit $^1/_4$ ihres Volums Schwefelsäure gemengt, 24 Stunden im Sieden erhalten, und darnach mit Kalk übersättigt. Beim Abdampfen des Filtrats nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure krystallisirt zuerst Tyrosin und Gyps, dann unreines Serin, welches durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird. Es bildet farblose, monoklinometrische, harte und spröde, süsslich schmeckende Krystalle, die sich bei 10° in 32 Thln., reichlicher in siedendem Wasser lösen, in Alkohol und Aether unlöslich sind. Die wässerige Lösung ist neutral.

Serin verbindet sich mit Basen zu löslichen krystallinischen Verbindungen; das Serin-Kupferoxyd, $CuO . C_6H_6NO_5$, bildet in Wasser mit tiefblauer Farbe lösliche Krystalle. Mit Chlorwasserstoff, Salpetersäure und Schwefelsäure bildet Serin krystallisirbare Verbindungen; das salzsaure Serin, $C_6H_7NO_6 . HCl$, bildet farblose, in Wasser leicht, in Alkohol wenig lösliche Nadeln; das salpetersaure Serin, $C_6H_7NO_6 . NHO_6$, wird in mikroskopischen Nadeln erhalten.

Durch Zersetzung von Serin in wässeriger Lösung mit salpetriger Säure zerfällt es unter Bildung von Glycerinsäure, $C_6H_6O_8$.

Hornstoff.

In den verschiedenen als Horngewebe bezeichneten organisirten Bestandtheilen des Thierkörpers wurde früher ein gemeinschaftlicher organischer Bestandtheil, Hornstoff oder Keratin angenommen. Dieser Körper ist aber noch nicht rein dargestellt und überhaupt die chemische

[1]) Cramer: Chem. Centralblatt 1866, S. 2. — [2]) Ebendas. S. 3.

Digitized by Google

Untersuchung desselben sehr mangelhaft. Das Horngewebe entsteht aus kernhaltenden Zellen oder Bläschen, welche später in kernlose Schüppchen oder Blättchen übergehen. Es gehören hierher die Hörner der Wiederkäuer und verschiedene Gebilde, die in der histologischen Structur wie in chemischer Beziehung Aehnlichkeit zeigen: Hufe und Klauen, Haare, Wolle, Epidermis, Epithelium, Nägel, Federn und Schildpatt. Der Zusammensetzung nach sind diese Körper sich ähnlich, sie zeichnen sich vor den Proteïnkörpern durch geringeren Gehalt an Kohlenstoff und einen bedeutend grösseren Gehalt an Schwefel aus.

	Epithelium.	Epidermis. Hufe.	Nägel.	Horn.	Haare.
Kohlenstoff . . .	51,5	50,3	51,0	51,0	50,6
Wasserstoff . . .	7,0	6,7	6,9	6,8	6,3
Stickstoff	16,6	17,2	17,5	16,2	17,1
Sauerstoff	22,3	25,0	21,7	22,5	20,6
Schwefel	2,5	0,7	2,8	3,4	5,0

	Wolle.	Federn.	Fischleber.	Schildpatt.
Kohlenstoff	49,8	52,4	54,8	54,9
Wasserstoff . . .	7,0	6,9	6,8	6,5
Stickstoff	17,7	17,7	15,7	16,8
Sauerstoff	—	—	21,9	19,5
Schwefel	—	—	3,6	2,2

Diese Körper sind in Wasser, in Alkohol und Aether unlöslich, durch Einweichen in kaltem oder warmem Wasser werden sie wohl aufgelockert, ohne sich aber zu lösen; Horn zeigt beim Kochen mit Wasser den Geruch nach Schwefelwasserstoff; durch längeres Kochen unter mehrfachem Druck löst es sich zum Theil; bei achtfachem Atmosphärendruck geht es fast ganz in Lösung; diese gelatinisirt nicht beim Erkalten, sie riecht nach Schwefelwasserstoff und wird durch Chlor und concentrirte Säuren sowie durch Gerbsäure und Bleiessig gefällt.

In Alkalien, besonders in concentrirter Lauge, löst das Horngewebe sich meist leicht auf, beim Erhitzen unter Entwicklung von Ammoniak; die alkalische Lösung giebt mit Säure neutralisirt unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff einen amorphen Niederschlag. Beim Kochen mit Schwefelsäure geben diese Gewebe viel Leucin und Tyrosin. Concentrirte Essigsäure wirkt auf Hornsubstanz meist langsam ein, manches Horngewebe quillt darin gallertartig auf und löst sich langsam (Haar löst sich nicht); Salpetersäure färbt es gelb unter Bildung von Xanthoproteïnsäure (?).

Die verschiedenen Hornsubstanzen enthalten etwa 1 Proc. der gewöhnlichen Aschenbestandtheile, Erdphosphate, schwefelsaure Salze und Spuren Eisen; die Asche von Haaren und Vogelfedern wie auch die Asche von Ochsen- und Rehklauen enthält auch Kieselerde.

Digitized by Google

Elastin.

Die Grundlage des elastischen Gewebes, ein schwefelfreier Körper, der sich sonst der Zusammensetzung nach den Albuminkörpern anschliesst (55,2 Kohlenstoff, 7,3 Wasserstoff, 16,5 Stickstoff, 21,0 Sauerstoff). Elastin wird durch Auskochen von elastischem Gewebe mit Wasser, Alkohol, Aether, concentrirter Essigsäure und verdünnter Kalilauge erhalten; es wird durch abwechselnde Behandlung mit Wasser und mässig concentrirter Salzsäure gereinigt.

Elastin ist eine spröde, gelbe, faserige Masse, welche in Wasser aufquillt und elastisch wird, aber selbst bei fortgesetztem Kochen sich nicht in Wasser löst. Es löst sich in Kalilauge, die Lösung wird durch Säuren nicht gefällt, nur Gerbsäure giebt einen Niederschlag. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bildet es Leucin.

Digitized by Google

Galle und Gallenbestandtheile.

Die Galle ist eine in der Leber bereitete, in der Gallenblase und den Gallengängen sich ansammelnde Flüssigkeit, welche sich später in dem oberen Theile des Darmes dem Speisebrei beimengt. Die Galle ist eine bei manchen Thieren rein grüne, bei anderen gelblichgrün oder dunkelgrün gefärbte, schleimige, fadenziehende, beim Umschütteln wie Seifenlösung schäumende Flüssigkeit von anhaltend bitterem, zuweilen hintennach süsslichem Geschmack und eigenthümlichem, zuweilen etwas aromatischem Geruch, von etwa 1,03 specif. Gewicht. Die Galle ist eine wässerige Lösung von organischen und unorganischen Bestandtheilen, welche eine in qualitativer und quantitativer Beziehung wechselnde Zusammensetzung zeigt nach der Thierclasse, nach Lebensalter und nach individuellen Umständen; sie hinterlässt bei 120° getrocknet gewöhnlich 10 bis 15 Proc. festen Rückstand, der in 100 Thln. zu 86 bis 92 Thln. aus organischen Substanzen besteht und 14 bis 8 Aschenbestandtheile enthält.

Die organischen Bestandtheile sind: Schleim, eigenthümliche Gallenfarbstoffe, sogenannte Gallensäuren: Glycocholsäure und Taurocholsäure, oder analoge Gallensäuren, wie Hyocholsäure u. a., dann Cholesterin, Glyceride, besonders Palmitin und Oleïn, und die freien Fettsäuren, eine eigenthümliche Base das Cholin (s. unter Gehirn), Fleischmilchsäure u. s. w. Die Gallensäuren und die Fettsäuren sind in der Galle an Alkali gebunden, häufig an Natron, zuweilen an Kali. Diese Basen bleiben beim Verbrennen der Galle zurück neben Chlornatrium und Chlorkalium, Phosphaten von Kalk, Magnesia und Natron, geringen Mengen von Eisen, Mangan und Kieselsäure; zuweilen soll die Galle auch Spuren von Kupfer enthalten.

Das an die Säuren gebundene Alkali verwandelt sich beim Einäschern zunächst in kohlensaures Alkali, welches beim Glühen die neutralen Phosphate in basische Salze verwandelt; die in der Asche enthaltenen Phosphate zeigen daher gewöhnlich die Zusammensetzung $3MO.PO_5$.

Wird Galle bei 100° bis 120° eingetrocknet und dann mit absolutem Alkohol ausgekocht, so bleibt Schleim ungelöst zurück; durch Einwirkung von Thierkohle werden die Gallenfarbstoffe entfernt; beim Eintrocknen des Filtrats bleibt gereinigte Galle meistens als ein gelblichweisses Pulver von intensiv bitterem, zuweilen hintennach süsslichem Geschmack zurück; es ist löslich in Wasser und giebt damit eine seifenartig

Digitized by Google

schäumende Flüssigkeit; es löst sich auch in Alkohol, aber nicht in Aether.

Wird die concentrirte alkoholische Lösung mit Aether versetzt, so scheiden sich die gallensauren Alkalien gewöhnlich als eine zuerst dickflüssige, zähe, allmählich krystallinisch werdende Masse (krystallisirte Galle) aus; die Krystallmasse ist bei den meisten Wirbelthieren gallensaures Alkali; bei der Ochsengalle, die am genauesten untersucht ist, bei der Galle der Menschen und vieler Thiere ein Gemenge von glycocholsaurem und taurocholsaurem Natron, bei der Schweinsgalle von hyoglycolsaurem und hyotaurocholsaurem Salz; da die eine Reihe dieser Gallensäuren, die Glycocholsäure und analoge Gallensäuren schwefelfrei sind, die Taurocholsäure dagegen Schwefel (s. S. 468) enthält, und zwar nahe 6 Proc., so ergiebt sich aus der Menge Schwefel in der gereinigten Galle annähernd wenigstens das Verhältniss zwischen der schwefelhaltenden und der schwefelfreien Gallensäure; nach Untersuchungen von Strecker[1]) Bensch, Schlieper u. A. sind in 100 Thln. der gereinigten Galle verschiedener Thiere an Schwefel enthalten: vom Hornfisch (*Bellone vulgaris*) 6,2 Thle., von der Schlange 6,2, vom Hund 6,0, vom Fuchs 5,5, von Fischen 5,5, vom Schaf 5,5, vom Wolf 5,0, vom Huhn 5,0, vom Kalb 4,9, vom Ochsen 2,0. Danach enthält die Galle von Fisch, Schlange und Hund nur oder fast nur Taurocholsäure; die anderen Gallen enthalten etwa 0,8 bis 0,9 Taurocholsäure; die Ochsengalle enthält nahe gleiche Theile Glycocholsäure und Taurocholsäure. Wesentlich verschieden zeigt sich die Schweinsgalle, welche 0,3 bis 0,4 Procent Schwefel enthält, also eine verhältnissmässig geringe Menge der schwefelhaltenden Gallensäuren.

Die Galle ist durch die Farbenveränderung, welche sich durch Salpetersäure, sowie durch Schwefelsäurehydrat bei Gegenwart von Zucker zeigt, leicht erkennbar. Um auf Gallenbestandtheile zu prüfen, versetzt man die zu untersuchende Flüssigkeit mit etwa $^2/_3$ Vol. Schwefelsäurehydrat, wobei die Temperatur jedenfalls nicht über 60^0 steigen darf, und setzt dann einige Tropfen Zuckerlösung hinzu; beim Schütteln zeigt sich die violettrothe Farbe, bei zu starker Erwärmung der Flüssigkeit verschwindet die Färbung (Pettenkofer's Probe).

Glycocholsäure.

Cholsäure von Gmelin und Strecker. Eine stickstoffhaltende Säure, welche meistens an Natron zuweilen an Kali oder Ammoniak gebunden, sich in der Galle verschiedener Thiere, besonders in der Ochsengalle findet. Die Glycocholsäure hat die Formel $C_{52}H_{43}NO_{12}$; sie ist eine der Hippursäure analoge Verbindung von Glycocoll und Cholalsäure.

[1]) Strecker: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 62, S. 205. Bensch: Ebendas. Bd. 65, S. 215. Schlieper: Ebendas. Bd. 60, S. 109. Otto: Ebendas. Bd. 145, S. 355.

Digitized by Google

Die Glycocholsäure bildet farblose, haarfeine Nadeln, die, zuerst sehr voluminös, beim Trocknen zusammenschwinden und eine papierartige, seidenglänzende, süsslich schmeckende Masse bilden; sie löst sich erst in 300 Thln. kaltem oder 120 Thln. siedendem Wasser: sie ist leicht in Weingeist, aber wenig in Aether löslich; in weingeistiger Lösung ist das moleculare Rotationsvermögen für die Linie $D = + 33^0$ (Hoppe). Wird die weingeistige Lösung der Cholsäure mit Wasser versetzt, so scheidet sich beim längeren Stehen die Säure wieder krystallisirt ab. Die Krystalle lösen sich auch leicht in Essigsäure.

Zur Darstellung von Glycocholsäure wird im Wasserbad abgedampfte und bei etwa 120° getrocknete Ochsengalle mit absolutem Alkohol ausgekocht, wobei Schleim, etwas Farbstoff und verschiedene Salze ungelöst bleiben; die Lösung wird nach dem Digeriren mit Thierkohle abfiltrirt und mit wenig Aether versetzt, wobei zuerst Unreinigkeiten sich als pflasterartige Masse abscheiden; die abgegossene Flüssigkeit giebt auf Zusatz von mehr Aether einen Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch wird; die Krystallmasse, cholsaures und choleïnsaures Alkali, wird in Wasser gelöst mit Schwefelsäure zersetzt; beim Stehen der Flüssigkeit scheidet sich krystallinische Cholsäure aus (Choleïnsäure bleibt in der Lösung), die mit Wasser abgewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt wird.

Die Glycocholsäure kann auch aus der Gallenlösung durch Bleizucker gefällt werden; der flockige Niederschlag wird nach dem Abwaschen mit Wasser in Weingeist vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt; aus dem Filtrat scheidet sich auf Zusatz von Wasser die Cholsäure ab.

Die Glycocholsäure schmilzt über 100°, unter Verlust von Wasser entsteht hier zuerst Cholonsäure (s. S. 462); bei stärkerem Erhitzen wird die Säure weiter zersetzt, die Masse färbt sich braun und entwickelt einen eigenthümlichen Geruch.

Concentrirte oder mit wenig Wasser versetzte Schwefelsäure, sowie rauchende Salzsäure lösen Cholsäure ohne Färbung, beim Erwärmen scheidet sich amorphe Cholonsäure aus. Beim Kochen der Lösung von Cholsäure in Schwefelsäure und wenig Wasser an der Luft färbt sich die Lösung grün, violett oder braun.

Wird die mit Schwefelsäurehydrat erwärmte Cholsäure mit Wasser zersetzt und die abgeschiedene harzartige Masse in einer Porzellanschale an der Luft erwärmt, so färbt sie sich bald; sie bildet dann mit Alkohol eine grüne Lösung, welche beim Verdampfen in einer Schale unter Umschwenken eine tiefindigblaue Färbung zeigt (Reaction der Gallensäuren [1]).

Wenn die Lösung der Cholsäure in Alkohol oder in wässerigem Alkali mit etwas Zuckerlösung versetzt und dann Schwefelsäurehydrat

[1]) Frerichs und Städeler: Jahresber. 1856, S. 710. Vgl. Neukomm: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 116, S. 30.

Digitized by Google

zugemischt wird, so entsteht beim gelinden Erwärmen eine rothe, bei Wasserzusatz verschwindende Färbung (Pettenkofer's Gallenprobe).

Durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt Glycocholsäure in Glycocoll und Dyslysin; wahrscheinlich entsteht aber zuerst Choloïdinsäure ($C_{48}H_{38}O_8$), welche unter Abgabe von Wasser dann erst in Dyslysin ($C_{48}H_{36}O_6$) übergeht,

$$\underbrace{C_{52}H_{43}NO_{12}}_{\text{Cholsäure}} = \underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Glycocoll}} + \underbrace{C_{48}H_{36}O_6}_{\text{Dyslysin}} + 2\,HO$$

Beim Kochen mit wässerigem Alkali giebt Cholsäure Glycocoll und Cholalsäure:

$$\underbrace{C_{52}H_{43}NO_{12}}_{\text{Cholsäure}} + 2\,HO = C_4H_5NO_4 + \underbrace{C_{48}H_{40}O_{10}}_{\text{Cholalsäure}}$$

Eine wässerige Lösung von Cholsäure geht bei Gegenwart von Blut, Schleim oder anderen Fermenten langsam in Fäulniss über, wobei sich Cholalsäure bildet; die Fäulniss tritt aber hier langsamer als bei der Taurocholsäure ein.

Wird die aus der weingeistigen Lösung durch Wasser oder die aus den alkalischen Lösungen durch Säure abgeschiedene Cholsäure mit Wasser gekocht, so bleibt Cholsäure in unlöslicher Modification oder Paracholsäure in perlmutterglänzenden Schüppchen zurück, welche sich durch Auflösen in Weingeist oder in alkalischen Flüssigkeiten wieder in gewöhnliche Cholsäure verwandelt.

Die Glycocholsäure reagirt sauer; sie bildet mit den Basen neutral reagirende Salze, $MO . C_{52}H_{42}NO_{11}$; die Salze der Alkalien sind in Wasser und Weingeist leicht löslich, aber nicht in concentrirten Lösungen von Alkalien oder ihren Salzen; die wässerigen Lösungen der Alkalisalze schäumen beim Schütteln wie Seifenwasser; sie krystallisiren schwierig beim Eindampfen, leichter bei Zusatz von Aether. Die Salze der schweren Metalloxyde sind in Wasser meist unlöslich und werden durch doppelte Zersetzung erhalten; sie sind zum Theil in Alkohol löslich.

Glycocholsaures Natron, $NaO . C_{52}H_{42}NO_{11}$, ist ein Hauptbestandtheil der Ochsengalle. Es wird erhalten durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Natron, Abdampfen und Auflösen des trocknen Salzes in Weingeist; auf Zusatz von Aether scheidet es sich krystallinisch ab. Die Krystalle sind nach dem Trocknen bei 100° wasserfrei; das Salz löst sich leicht in Wasser; auf Zusatz von concentrirten Lösungen von Natronhydrat oder kohlensaurem Natron scheidet es sich als amorphes Harz ab; es löst sich in 27 Thln. absolutem Alkohol bei 15°; beim Verdampfen bleibt es meistens amorph zurück; in Aether ist es nicht löslich. Es wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt, aber nur bei Gegenwart von Wasser scheidet es sich krystallinisch ab. In wässeriger Lösung ist das moleculare Rotationsvermögen = + 24°,8, in alkoholischer Lösung = + 31°,5.

Digitized by Google

Das Kalisalz gleicht dem Natronsalz.

Neutrales Ammoniumsalz wird durch Einleiten von Ammoniakgas in die weingeistige Lösung von Cholsäure erhalten, auf Zusatz von Aether scheidet es sich krystallisirt ab. Beim Trocknen im Vacuum oder beim Eindampfen der wässerigen Lösung bildet sich saures Ammoniumsalz.

Glycocholsaurer Baryt, $BaO.C_{52}H_{42}NO_{11}$, wird durch Auflösen der Säure in Barytwasser erhalten; nach Fällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure und Abdampfen des Filtrats bleibt es als amorphe weisse Masse; es löst sich in 6 Thln. Wasser von 15⁰, weniger leicht in Alkohol.

Die Salze von Strontian, Kalk und Magnesia sind auch in Wasser löslich.

Glycocholsaures Bleioxyd, $PbO.C_{52}H_{42}NO_{11}$, wird durch Fällen des Natronsalzes mit Bleizuckerlösung erhalten. Es ist ein flockiger, weisser, in Wasser unlöslicher, in Alkohol löslicher Niederschlag.

Glycocholsaures Silberoxyd wird durch Fällen der verdünnten wässerigen Lösung des Natronsalzes als gallertartiger Niederschlag erhalten, der sich beim Kochen mit hinreichendem Wasser löst; nach Zusatz von Aether scheidet sich das Silbersalz krystallisirt ab.

Cholonsäure.

Glycocholonsäure. Erstes Product der Einwirkung von Säuren auf Glycocholsäure, welches sich durch Austreten der Elemente des Wassers bildet. Zusammensetzung: $C_{52}H_{41}NO_{10}$.

Diese Säure ist im icterischen Harn (Hoppe[2]) und in einem Ochsengallenstein (Thudichum) gefunden. Sie bildet sich beim Erhitzen der Cholsäure mit Salzsäure oder Schwefelsäure; sie scheidet sich hier in Oeltropfen aus, die beim Erkalten erstarren. Aus dem Barytsalz wird die reine Säure abgeschieden, und als amorphes Harz oder in durchscheinenden, stark glänzenden Nadeln erhalten. Sie löst sich auch nicht in heissem Wasser, wenig in Aether, leicht in Alkohol. Beim Kochen mit Säure zerfällt die Cholonsäure in Glycocoll und Choloïdinsäure oder Dyslysin. Sie löst sich in wässerigen und weingeistigen Alkalien; die Alkalisalze werden aus der wässerigen Lösung durch Salmiak, Glaubersalz oder kohlensaures Kali abgeschieden. Die Erdalkalisalze sind in Wasser oder Aether unlöslich, in viel Weingeist löslich.

---

[1]) Strecker: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 67, S. 1; Bd. 70, S. 149; Bd. 123, S. 353. Mulder: Jahresber. 1848, S. 896. Hoppe: Journ. für prakt. Chem. Bd. 89, S. 257. — [2]) Hoppe: Chem. Centralbl. 1862, S. 275. Thudichum: Ebendas. 1862, S. 846.

Digitized by Google

Cholonsaures Natron, $NaO . C_{52}H_{46}NO_9$, krystallisirt aus der alkoholischen Lösung beim Verdunsten oder auf Zusatz von Aether; es ist in Wasser leicht löslich.

Seine wässerige Lösung wird durch Baryt- und Kalksalze gefällt.

Choloïdinsäure.

Zersetzungsproduct der Glycocholsäure, welches sich durch Spaltung derselben neben Glycocoll bildet (s. S. 461). Zusammensetzung: $C_{48}H_{38}O_8$. Nach Hoppe-Seyler ist Choloïdinsäure ein Gemenge von Cholalsäure, Dyslysin und Cholonsäure. Sie bildet sich beim Faulen von Galle oder beim Kochen derselben mit stärkeren Säuren, sowie aus Cholalsäure beim Erhitzen auf nahe 200° oder beim kürzeren Kochen mit starken Säuren.

Choloïdinsäure ist eine weissliche, amorphe, harzartige, geruchlose, zerreibliche Masse, welche sehr bitter schmeckt; sie ist in Wasser unlöslich, in Aether wenig, in Alkohol leicht löslich; beim Erhitzen für sich oder durch Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure verwandelt sie sich durch Austreten von Wasser in Dyslysin; Salpetersäure wirkt sehr stark auf Choloïdinsäure ein, beim Erhitzen damit bilden sich flüchtige Fettsäuren, Essigsäure, Valeriansäure u. a. m., und ein schweres Oel, welches Nitrocholsäure und Cholacrol (s. unten Cholalsäure) enthält, neben den nicht flüchtigen Producten Cholesterinsäure (s. S. 467), Oxalsäure u. a.

Beim Erhitzen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure bildet sich Dyslysin und eine flüchtige Säure, Collinsäure (s. S. 453), deren Silbersalz $= AgO . C_{12}H_3O_3$ ist [1]).

Choloïdinsäure ist eine schwache Säure. Die bei 120° getrockneten Salze entsprechen der Formel $MO . C_{48}H_{39}O_9$; sie zeigen also die Zusammensetzung der cholalsauren Salze; es ist nicht untersucht, ob sie ohne Zersetzung noch weiter Wasser abgeben, sie schmecken bitter, die Alkalisalze sind in Wasser und Weingeist löslich, die Erdalkalisalze unlöslich in Wasser, aber löslich in Weingeist. Die wässerigen Lösungen der Alkalisalze werden durch überschüssiges kohlensaures und reines Alkali, durch Salmiak und andere Salze gefällt. Kohlensäure zersetzt die Salze in der Kälte unter Ausscheidung der Choloïdinsäure; beim Kochen zersetzt die Säure das kohlensaure Alkali.

Choloïdinsaurer Baryt, $BaO . C_{48}H_{39}O_9$ (bei 120° getrocknet) ein amorphes, in heissem Alkohol lösliches Salz.

Choloïdinsaures Bleioxyd, $2(PbO . C_{48}H_{39}O_9) + PbO$ (bei 120° getrocknet), ein weisser, amorpher, in Alkohol löslicher Niederschlag.

Dyslysin.

Zersetzungsproduct der Gallensäure, $C_{48}H_{36}O_6$; es entsteht aus Cholsäure und Choleïnsäure, aus Cholalsäure oder Choloïdinsäure durch Er-

[1]) Fröhde: Krit. Zeitschr. Bd. 7, S. 469.

Digitized by Google

hitzen für sich auf 200°, oder beim Kochen mit Schwefelsäure oder Salzsäure. Ein farbloser oder gelblicher amorpher Körper, der in Wasser und Weingeist unlöslich, in Aether löslich ist. — Um Dyslysin darzustellen, wird am einfachsten gereinigte Galle längere Zeit über 200° erhitzt oder mit starker Salzsäure gekocht; die so erhaltene harzige Masse wird mit Weingeist ausgezogen und der Rückstand mit Aether digerirt; durch Abdampfen der ätherischen Lösung oder Fällen mit Alkohol wird Dyslysin erhalten. Es ist in Säuren und wässeriger Kalilauge nicht löslich; beim Kochen mit weingeistiger Kalilösung geht es durch Aufnahme von Wasser in Cholalsäure über.

Cholalsäure.

Cholsäure von Demarçay. Die durch Spaltung der Glycocholsäure wie der Taurocholsäure, im erstern Fall neben Glycocoll, im andern neben Taurin entstehende Säure. Zusammensetzung: $C_{48}H_{40}O_{10}$. Sie wird aus Cholsäure und Choleïnsäure durch Fäulniss oder durch Kochen mit Alkalien erhalten.

Die bitter und etwas süsslich schmeckende Cholalsäure krystallisirt in wasserhaltenden, farblosen, meistens glasglänzenden, zerbrechlichen Octaëdern oder Tetraëdern des quadratischen Systems, von der Zusammensetzung $C_{48}H_{40}O_{10} + 5\,HO$; die Krystalle lösen sich wenig in Wasser (in 4000 Thln. kaltem und 750 Thln. siedendem Wasser, sie sind in 27 Thln. Aether, leicht in siedendem Alkohol löslich. Das moleculare Drehungsvermögen dieser wasserhaltenden Säure ist $[\alpha] = + 31^0$ (Hoppe-Seyler). Bei 100° getrocknet verlieren die Krystalle alles Wasser.

Aus einer weingeistigen, mit Wasser oder Aether versetzten Lösung von Cholalsäure krystallisirt sie zuweilen in farblosen Nadeln oder rhombischen Tafeln, die weniger Krystallwasser enthalten als die quadratischen Krystalle; sie sind $C_{48}H_{40}O_{10} + 2\,HO$. Diese Krystalle verlieren erst bei 140° alles Krystallwasser.

Die durch Zersetzung von Glycocholsäure dargestellte Cholalsäure krystallisirt zuweilen in harten, nicht verwitternden, 4- oder 6seitigen Prismen von wasserfreier Cholalsäure $C_{48}H_{40}O_{10}$, welche sich schwer in Alkohol löst und aus dieser Lösung wieder in wasserfreien Krystallen sich abscheidet (Hoppe).

Aus Lösungen von cholalsaurem Salz scheidet sich auf Zusatz starker Säuren amorphe Cholalsäure als zäher Niederschlag ab, der sich wenig in Wasser, leichter in Aether und sehr leicht in Alkohol löst; aus den Lösungen scheidet sich die Säure wieder in wasserhaltenden Krystallen ab, aus der Lösung in Aether bilden sich Krystalle mit 2 At. Wasser, aus der alkoholischen Lösung octaëdrische oder tetraëdrische Krystalle,

Digitized by Google

$C_{48}H_{40}O_{10} + 5HO$; aus der wässerigen Lösung scheidet sich die Säure in wasserhaltenden sechsseitigen Säulen ab (Hoppe)[1].

Cholalsäure wird am leichtesten aus Glycocholsäure rein dargestellt, wenn man diese durch 24stündiges Kochen mit heissgesättigtem Barytwasser zersetzt; die beim Erkalten erhaltene Krystallmasse wird durch Abwaschen mit Wasser und Erhitzen mit Salzsäure zerlegt, es scheidet sich Cholalsäure ab, welche aus Alkohol umkrystallisirt wird.

Cholalsäure kann unmittelbar aus entfärbter Rindsgalle durch längeres Kochen mit verdünnter Kalilauge erhalten werden, so lange sich noch Ammoniak entwickelt. Das beim Abdampfen sich abscheidende Kalisalz wird mit wässeriger Schwefelsäure zersetzt und nach dem Abwaschen aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt.

Die wasserfreie Cholsäure schmilzt bei 195°, über 200° geht sie unter Wasserverlust in Choloïdinsäure und Dyslysin über; über 300° wird sie zersetzt. Durch Kochen mit starker Salzsäure oder Schwefelsäure geht Cholalsäure beim Erhitzen für sich in Choloïdinsäure oder Dyslysin über. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure für sich oder nach Zusatz von etwas Zuckerlösung zeigen sich dieselben Farbenerscheinungen, wie sie bei der Glycocholsäure auftreten.

Salpetersäure wirkt stark auf Cholalsäure; beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure bilden sich eine Reihe flüchtiger und nicht flüchtiger Producte. Als flüchtige Producte wird eine wässerige Flüssigkeit und in geringer Menge ein schweres Oel erhalten; die erstere enthält Essigsäure, Valeriansäure, Caprylsäure und Caprinsäure; das Oel enthält Nitrocholalsäure und Cholacrol (s. S. 466). Die nicht flüchtigen Producte sind hauptsächlich Choloïdansäure, welche sich krystallinisch auf der Oberfläche abscheidet, und Cholesterinsäure (s. S. 467) neben Oxalsäure, welche in der sauren Flüssigkeit gelöst sind.

Die Cholalsäure verbindet sich mit den Basen und zerlegt die kohlensauren Salze; ihre Salze haben die Zusammensetzung $MO.C_{48}H_{39}O_9$; die Salze der Alkalien sind in Wasser und Weingeist löslich, sie schmecken bitter und wenig süsslich; in Lösungen von Kochsalz, von kaustischem oder kohlensaurem Alkali sind sie unlöslich. Die Erdalkalisalze sind in Wasser schwer löslich, die übrigen Salze sind darin meist unlöslich; in Weingeist sind die Salze meist löslich, in Aether aber unlöslich. Säuren zersetzen sie, die Cholalsäure scheidet sich dabei häufig amorph ab, wird aber allmählich krystallinisch.

Cholalsaures Kali, $KO.C_{48}H_{39}O_9$, wird aus der weingeistigen Lösung durch Aether krystallinisch abgeschieden; sein moleculares Drehungsvermögen in weingeistiger Lösung ist für die Linie $D = + 30^0,8$. Es löst sich in Wasser und Weingeist und reagirt alkalisch.

---

[1]) Hoppe-Seyler: Chem. Centralbl. 1864, S. 132

Digitized by Google

Das Natronsalz, $NaO.C_{48}H_{39}O_9$, verhält sich wie das Kalisalz; sein moleculares Rotationsvermögen ist für das Salz in weingeistiger Lösung $[\alpha]\ D = +\ 31^0,4$.

Cholalsaures Ammoniumoxyd bildet sich beim Sättigen von weingeistiger Cholalsäurelösung mit Ammoniakgas und scheidet sich auf Zusatz von Wasser krystallinisch ab.

Cholalsaurer Baryt, $BaO\ .\ C_{48}H_{39}O_9$. Durch Sättigen der Säure mit Barytwasser dargestellt, bildet beim Abdampfen seideglänzende Krystallkrusten, die sich in 30 Thln. kaltem oder 23 Thln. kochendem Wasser, leichter in Weingeist lösen.

Cholalsaurer Kalk, $CaO.C_{48}H_{39}O_9$. Der durch Fällen von cholalsaurem Kali mit Chlorcalcium erhaltene Niederschlag wird aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Das Salz ist wenig in Wasser, leichter in Weingeist löslich.

Cholalsaures Silberoxyd, $AgO.C_{48}H_{39}O_9$, wird durch Fällen mittelst Alkalisalz als weisse Gallerte erhalten, die aus der Lösung in kochendem Wasser sich krystallinisch abscheidet.

Cholalsaure Alkalien fällen die Salze von Manganoxydul, Zinkoxyd und Bleioxyd; Magnesiasalz wird nicht gefällt.

Cholalsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O.C_{48}H_{39}O_9$, bildet sich bei Einwirkung von Salzsäuregas auf eine alkoholische Lösung von Cholalsäure; durch Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Aether oder Alkohol wird die Verbindung in feinen seideglänzenden Krystallen erhalten. Die specifische Drehung für die Linie $D = +\ 32^0$.

Cholalsaures Methyloxyd, $C_2H_3O.C_{48}H_{39}O_9$, wird schon durch schwaches Erwärmen von Jodmethyl mit cholalsaurem Silber erhalten. Der Cholal-Methyläther krystallisirt in farblosen harten Prismen, welche sich leicht in Alkohol oder Aether lösen, in Wasser nicht löslich sind und erst bei hoher Temperatur schmelzen. In alkoholischer Lösung ist das moleculare Rotationsvermögen für die Linie $D = +\ 31,9^0$.

Verbindungen von Cholalsäure mit Glycerin bilden sich beim Erhitzen beider auf 200⁰; wahrscheinlich entstehen Gemenge verschiedener Glyceride.

Die früher als Fellinsäure, Fellansäure, Cholinsäure und Chollansäure beschriebenen Gallensäuren sind, wie auch die Choloïdinsäure (s. S. 463), wohl nur unreine Cholalsäure (Hoppe-Seyler)[1]).

Nitracrol und Cholacrol.

Das beim Erhitzen von Cholalsäure oder Choloïdinsäure mit Salpetersäure erhaltene flüchtige, schwere, betäubend riechende Oel, das

[1]) Chem. Centralbl. 1863, S. 757.

Digitized by Google

Nitracrol von Redtenbacher[1]), wird beim Behandeln mit verdünnter Kalilauge theilweise gelöst, während ein schweres Oel, das Cholacrol, zurückbleibt.

Die alkalische Lösung giebt beim Abdampfen über Schwefelsäure glänzende, gelbe, dem Blutlaugensalz ähnliche Krystalle von nitrocholsaurem Kali, $KO.C_2HN_4O_9$ (?) nach Redtenbacher, nach Fröhde ist es vielleicht eine Nitroverbindung des Aldehyds der Collinsäure. Die Krystalle zerspringen schon beim Trocknen; bei 100° verpuffen sie, beim längeren Kochen mit Wasser geben sie salpetersaures Kali. Der Nitrokörper, dessen Zusammensetzung zweifelhaft ist, steht seinen Eigenschaften nach dem Trinitroform, $C_2HN_3O_{12}$, sehr nahe.

Das beim Waschen mit alkalihaltendem Wasser zurückbleibende Oel, Cholacrol von Redtenbacher, $C_{16}H_{10}N_4O_{26}$ nach ihm, ist ein blassgelbes Oel von stechendem, zugleich schwach zimmtartigem Geruch, welches sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst. Die Zusammensetzung ist zweifelhaft; es ist die Möglichkeit hervorgehoben, dass dieser Körper Chlor enthält, von unreiner Salpetersäure oder von der mit Salzsäure gefällten Choloïdinsäure herrührend, und dem Chlorazolen (s. unter Eiweisskörper) entspricht.

Choloïdansäure[2]).

Nicht flüchtiges Zersetzungsproduct der Cholalsäure durch Salpetersäure. Zusammensetzung: $C_{32}H_{24}O_{14}$. Die durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigte Säure ist eine leichte, lockere, aus weissen langen Krystallnadeln bestehende Masse; sie ist schwer in Wasser, leichter in Alkohol löslich; bei 100° wird sie nicht verändert; bei höherer Temperatur schmilzt sie und zersetzt sich. Die Salze der Alkalien sind löslich in Wasser, aber nicht krystallisirbar; die Salze der schweren Metalle werden durch Fällen erhalten; das Silbersalz soll $3AgO.C_{32}H_{21}O_{11}$ sein.

Cholesterinsäure.

Product der Einwirkung von heisser Salpetersäure auf Cholesterin, sowie auf Cholalsäure oder Choloïdinsäure. Zusammensetzung: $C_{16}H_{10}O_{10}$. Die Cholesterinsäure wird durch längeres Kochen von Gallenfett oder von Cholalsäure mit mässig verdünnter Salpetersäure erhalten; wenn die saure Flüssigkeit nach Entfernung der flüchtigen Producte mit Wasser verdünnt und das Filtrat mit salpetersaurem Silber gefällt wird, scheidet sich cholesterinsaures Silber ab. Oder die saure Flüssigkeit wird mit Weingeist versetzt und mit Chlorcalcium gefällt; der abgeschiedene

[1]) Redtenbacher: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 57, S. 145. — [2]) Theyer und Schlosser: Ebendas. Bd. 50, S. 243.

Digitized by Google

cholesterinsaure Kalk wird in Wasser gelöst und mit Silbernitrat gefällt; durch Zersetzung des Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff wird freie Cholesterinsäure in Lösung erhalten; beim Verdampfen der Lösung bleibt sie als gelbliche, gummiartige, hygroskopische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse zurück. Durch Erhitzen wird die Säure zersetzt. Die cholesterinsauren Alkalien sind unkrystallisirbar, ihre Lösung wird durch viele Metallsalze gefällt.

Das Kalksalz, $2\,CaO \,.\, C_{16}H_8O_8$ (?) ist in kaltem Wasser löslich; beim Erhitzen oder bei Zusatz von Alkohol scheidet sich das Salz als rostbraune Gallerte ab.

Cholesterinsaures Silberoxyd, $2\,AgO \,.\, C_{16}H_8O_8$, wird beim Fällen in gelblichen Flocken erhalten, die sich in kochendem Wasser bei Zusatz von etwas salpetersaurem Ammoniak lösen und beim Erkalten dann sich in gelben Krystallkrusten abscheidet.

Taurocholsäure.

Choleïnsäure. Diese von Strecker aufgefundene Gallensäure findet sich an Natron gebunden in der Hundsgalle und der Schlangengalle (von *Python* und *Boa*); mit glycocholsaurem Salz gemengt in der Galle des Menschen, des Rindes, des Schafs, des Wolfs, der Fische (*Pleuronectes*, *Gadus*, *Esox* und *Perca*) und Vögel, und überhaupt der meisten Thiere; zuweilen gleichzeitig an Kali und Natron gebunden [1]). Zusammensetzung: $C_{52}H_{45}NO_{14}S_2$.

Die Taurocholsäure ist, wie die Glycocholsäure, eine gepaarte Cholalsäure, sie enthält statt Glycocoll einen schwefelhaltenden Körper, das Taurin.

Die Choleïnsäure ist bisher als weisses, amorphes, intensiv bitter schmeckendes, hygroskopisches Pulver erhalten; sie löst sich leicht in Wasser oder Alkohol, in Aether ist sie unlöslich; das moleculare Rotationsvermögen ist $= + 25^0$.

Zur Darstellung der Taurocholsäure aus frischer Ochsengalle wird diese in Wasser gelöst, mit nicht überschüssigem Bleizucker gefällt zur Abscheidung der Glycocholsäure; aus dem Filtrat fällt Bleiessig auf Zusatz von Ammoniak die Taurocholsäure; das durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Weingeist gereinigte Bleisalz wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat im Vacuum verdampft.

Aus eingedampfter Hundsgalle, welche nur taurocholsaures Alkali enthält, wird dieses durch kochenden absoluten Alkohol ausgezogen; auf Zusatz von Aether scheidet sich das Natronsalz aus; durch Fällen der

[1]) Strecker: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 65, S. 130; Bd. 67, S. 30; Bd. 70, S. 169; Bd. 123, S. 353. Schlossberger: Ebendas. Bd. 102, S. 91; Bd. 108, S. 66; Bd. 110, S 244. Hoppe-Seyler: Chem. Centralbl. 1864, S. 131. Cloëtta und Vulpian: N. Jahrb. d. Pharm. Bd. 7, S. 106. Parke: Krit. Zeitschr. Bd. 10, S. 55. Otto: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 145, S. 352.

Digitized by Google

wässerigen Lösung mit Bleiessig und Ammoniak, Zersetzen des in Wasser gelösten Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen des Filtrats wird die freie Säure erhalten. Nach Parke soll die Choleïnsäure aus der wässerigen syrupsdicken Lösung auf Zusatz von viel Aether sich in seideglänzenden Krystallnadeln abscheiden.

Die Taurocholsäure zersetzt sich beim Eindampfen der wässerigen Lösung theilweise, so dass sie nachher nicht mehr vollständig löslich ist. Ozon oxydirt Taurocholsäure bei Gegenwart von überschüssigem Alkali leicht, es bilden sich Kohlensäure und Schwefelsäure. Beim Kochen mit überschüssiger verdünnter Mineralsäure entsteht Taurin und Choloïdinsäure oder Dyslysin:

$$\underbrace{C_{52}H_{45}NO_{14}S_2}_{\text{Taurocholsäure}} = \underbrace{C_4H_7NO_6S_2}_{\text{Taurin}} + \underbrace{C_{48}H_{36}O_6}_{\text{Dyslysin}} + 2\,HO.$$

Beim Erwärmen mit starker Schwefelsäure färbt sich die Choleïnsäure grün oder blau, bei Gegenwart von Zucker violett oder purpurroth, ähnlich wie Galle.

Beim Kochen mit Barytwasser oder beim Erhitzen mit Wasser in einem zugeschmolzenen Rohr auf 100° spaltet die Säure sich in Cholalsäure und Taurin:

$$\underbrace{C_{52}H_{45}NO_{14}S_2}_{\text{Taurocholsäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_4H_7NO_6S_2}_{\text{Taurin}} + \underbrace{C_{48}H_{40}O_{10}}_{\text{Cholalsäure}}.$$

Taurocholsäure reagirt sauer, sie neutralisirt die Basen; die normalen Salze sind: $MO, C_{52}H_{44}NO_{13}S_2$. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, die Lösungen schmecken süsslich und bitter, sie schäumen wie Seifenwasser; überschüssiges reines oder kohlensaures Alkali fällt die Salze aus der wässerigen Lösung; die Salze lösen sich auch in Weingeist, aber nicht in Aether, welcher sie aus ihren Lösungen krystallinisch abscheidet. Die wässerigen Lösungen der Salze werden nicht durch Essigsäure oder verdünnte Mineralsäuren gefällt, auch nicht durch neutrales essigsaures Blei; durch beide Reactionen unterscheidet die Taurocholsäure sich von der Glycocholsäure; basisch-essigsaures Blei fällt die Salze besonders bei Zusatz von Ammoniak, überschüssiger Bleiessig löst den Niederschlag wieder. Salpetersaures Silber fällt die Salze nicht; beim Erhitzen wird Silber reducirt.

Die taurocholsauren Alkalien lösen Fette, Fettsäuren und Cholesterin.

Taurocholsaures Kali, $KO.C_{52}H_{44}NO_{13}S_2$, findet sich in der Fischgalle (von *Gadus, Morrhua* u. a.). Um es aus dieser rein zu erhalten, wird die eingetrocknete Galle in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung zuerst mit wenig Aether gemischt, um einige fremde Substanzen abzuscheiden, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit dann mit überschüssigem Aether versetzt; das hierbei abgeschiedene Salz wird in wenig Wasser gelöst, mit concentrirter Kalilauge versetzt, um Magnesia und Ammoniak abzuscheiden, und nach dem Behandeln mit Kohlensäure und Eindampfen in absolutem Alkohol gelöst; durch Verdunsten der Lösung

Digitized by Google

oder auf Zusatz von Aether scheidet sich das Salz in farblosen wawellitartigen Krystallen aus.

Taurocholsaures Natron, $NaO.C_{52}H_{44}NO_{13}S_2$, ein Hauptbestandtheil der Ochsengalle, findet sich rein in der Schlangengalle und besonders in der Hundsgalle, aus welcher letzteren es nach der bei dem Kalisalz angegebenen Weise leicht rein erhalten wird. Es gleicht dem Kalisalz. Die moleculare Rotation beträgt für die weingeistige Lösung für die Linie $D = + 31{,}9^0$.

Taurocholsaurer Baryt wird durch Sättigen von Barytwasser mit Taurocholsäure erhalten; aus der Lösung in Weingeist scheidet das Salz sich auf Zusatz von Aether als harzartige, bald krystallinisch werdende Masse ab.

Taurocholsaures Bleioxyd wird durch Fällen des Natronsalzes mit Bleiessig als flockiger, pflasterartig zusammenbackender Niederschlag erhalten.

Schleim, Blut und andere Fermente bewirken Fäulniss der Taurocholsäure, wobei sie sich spaltet unter Bildung von Cholalsäure und Taurin (s. unten Taurin), in analoger Weise, wie die Zersetzung bei der Glycocholsäure unter Bildung von Glycocoll stattfindet.

Taurin.

Isäthionamid. Gallenasparagin. Zersetzungsproduct der Taurocholsäure, von Gmelin (1826) zuerst aus der Galle dargestellt; es entsteht bei Zersetzung von schwefelhaltender Galle durch Säuren wie durch Fäulniss, daher findet es sich auch im Darminhalte und in den Excrementen der Thiere. Es ist ferner im Blut, in der Leber, der Milz und den Nieren mancher Thiere gefunden, im Lungengewebe der Ochsen, in einzelnen Mollusken, in der Schliessmuskel der Auster u. a. m. Redtenbacher [1]) zeigte zuerst, dass Taurin Schwefel enthalte und seine Formel $C_4H_7NS_2O_6$ sei, dass es daher isomer sei, aber nicht identisch mit doppelt-schwefligsaurem Aldehyd-Ammoniak. Strecker und später Kolbe zeigten, dass Taurin durch Abscheidung der Elemente des Wassers aus isäthionsaurem Ammoniumoxyd, $NH_4O . C_4H_5S_2O_7$, erhalten werde, und das Amid der Isäthionsäure sei.

Taurin krystallisirt in grossen wasserhaltenden, monoklinometrischen Säulen; es wird leicht in zolllangen Krystallen erhalten. Es ist geruch- und geschmacklos, knirscht zwischen den Zähnen, löst sich schwierig in kaltem (in 15,5 Thln. bei 12⁰), leicht in heissem Wasser; die Lösung ist neutral; in Alkohol und Aether ist es unlöslich.

---

[1]) Redtenbacher: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 57, S. 170. Gorup-Besanez: Ebendas. Bd. 59, S. 130. Strecker: Ebendas. Bd. 65, S. 132; Bd. 67, S. 34; Bd. 91, S. 101. Gibbs: Jahresber. 1858, S. 550. Cloëtta: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 99, S. 289. Valenciennes und Fremy: Chem. Centralbl. 1856, S. 129. Kolbe: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 122, S. 33.

Digitized by Google

Taurin wird aus solcher Galle dargestellt, welche Taurocholsäure enthält, so aus der Galle von Hunden, Schlangen, von Ochsen u. s. w.; die rohe Galle wird mit Salzsäure längere Zeit gekocht, die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Dyslysin abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und mit Weingeist versetzt; hierbei scheidet sich Taurin ab, welches dann aus Wasser umkrystallisirt wird.

Man kann die Galle mit Wasser verdünnt auch faulen lassen, bis sie sauer reagirt; nach Zusatz von Essigsäure wird sie filtrirt und eingedampft; beim Ausziehen des Rückstands mit Alkohol bleibt Taurin zurück, welches aus Wasser umkrystallisirt wird. Bei zu weit gehender Fäulniss der Galle wird jedoch das Taurin selbst zersetzt (s. unten).

Taurin wird auch durch Erhitzen von isäthionsaurem Ammoniak ($C_4H_9NS_2O_8$) auf 210° erhalten, der Rückstand wird in Wasser gelöst, durch fractionirte Fällung mit Weingeist werden zuerst Unreinigkeiten, bei weiterem Zusatz von Alkohol wird Taurin gefällt.

Vortheilhafter, aber umständlicher ist die Darstellung von Taurin aus isäthionsaurem Kali, welches durch Erhitzen mit Phosphorperchlorid zuerst in Chloräthylschwefelsäurechlorid ($C_4H_4S_2O_4Cl_2$) verwandelt wird; durch Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren wird dieses Chlorid in Salzsäure und Sulfochloräthylsäure ($C_4H_5ClS_2O_6$) zerlegt; diese Säure giebt dann beim Erhitzen mit Ammoniak ein Gemenge von Salmiak und Taurin ($C_4H_7NS_2O_6$); durch Kochen mit Bleioxydhydrat wird der Salmiak unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt; nach Abscheidung des Bleis aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff krystallisirt beim Abdampfen Taurin (Kolbe).

Dieser Körper wird durch Säuren nicht zersetzt, concentrirte Schwefelsäure schwärzt ihn beim Erhitzen ohne Entwickelung schwefliger Säure. Auch durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird er nicht zersetzt. Durch Einwirkung von salpetriger Säure wird Taurin unter Entwickelung von Stickstoff in Isäthionsäure umgesetzt. Beim Eindampfen mit concentrirter Kalilauge zerfällt es unter Entwickelung von Ammoniak; der Rückstand mit Säuren versetzt giebt nur schweflige Säure, es entwickelt sich weder Schwefelwasserstoff, noch scheidet sich Schwefel ab. Das mit Kalihydrat geschmolzene Taurin entwickelt auf Zusatz von Säuren aber Schwefelwasserstoff, während sich zugleich Schwefel abscheidet.

In Berührung mit faulenden Substanzen, so beim Faulen der Galle, zersetzt sich das Taurin in alkalischer Flüssigkeit unter Freiwerden von kohlensaurem Ammoniak und Bildung von schwefligsaurem Salz.

Taurin verbindet sich nicht mit Säuren; mit Basen bildet es lösliche Verbindungen, die noch nicht in fester Form dargestellt sind; die Lösungen in Kali oder Ammoniak werden durch absoluten Weingeist nicht gefällt; in Wasser gelöstes Taurin löst Bleioxydhydrat, Kohlensäure scheidet das Bleioxyd wieder vollständig ab.

Digitized by Google

Taurochenocholsäure.

Diese schwefelhaltende Säure [1]), $C_{58}H_{49}NS_2O_{12}$ nach Otto, die noch nicht krystallisirt dargestellt ist, bildet ein gelbliches amorphes in Wasser und Alkohol lösliches Pulver, und findet sich mit Natron verbunden in der Gänsegalle; das Salz krystallisirt in rhombischen Tafeln, es ist zerfliesslich; bei 140° getrocknet ist es: $NaO.C_{58}H_{48}NS_2O_{11}$. Beim Kochen mit Barytwasser bildet sich Chenocholalsäure, $C_{54}H_{44}O_8$, danach homolog der Hyocholalsäure, $C_{50}H_{40}O_8$. Die Chenocholalsäure ist gewöhnlich eine amorphe Masse, die in Alkohol und Aether löslich, in Wasser unlöslich ist und mit Schwefelsäure und Zucker die rothe Färbung der Gallensäure giebt. Das chenocholalsaure Kali ist in Wasser und Alkohol löslich und wird aus der wässerigen Lösung durch überschüssige Kalilauge gefällt. Das Barytsalz, $BaO.C_{54}H_{43}O_7$, ist in absolutem Alkohol löslich, in Wasser und Aether unlöslich.

Die Gänsegalle enthält neben der Taurochenocholsäure noch zuweilen eine geringe Menge einer krystallisirbaren in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwierig löslichen Säure (Parataurochenocholsäure?).

Hyoglycocholsäure.

Hyocholsäure. Hyocholinsäure. Die der Glycocholsäure entsprechende Säure der Schweinegalle, von Gundelach und Strecker [2]) zuerst dargestellt. Zusammensetzung: $C_{54}H_{43}NO_{10}$. Eine weisse harzartige Säure, wenig löslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol; in kochendem Wasser wird sie weich und lässt sich in seideglänzende Fäden ziehen. Die Lösungen polarisiren rechts.

Um die Hyocholsäure darzustellen, wird die eingetrocknete Schweinegalle mit Alkohol ausgezogen, das Filtrat nach dem Entfärben mit Thierkohle in wässeriger Lösung durch Zusatz von Glaubersalz gefällt; das ausgeschiedene hyocholsaure Natron wird mit Glaubersalzlösung ausgewaschen und mit Salzsäure zersetzt, wobei sich die Hyocholsäure als harzartige Masse ausscheidet.

Die Säure verhält sich ganz ähnlich wie Glycocholsäure; sie giebt mit Säuren gekocht Glycocoll und verschiedene Körper. Zuerst scheidet sich eine der Choloïdinsäure ähnliche, harzartige Säure ab, bei längerem Kochen entsteht ein dem Dyslysin homologer Körper $C_{50}H_{36}O_6$, der in Aether, weniger leicht in Alkohol löslich ist.

Beim Kochen mit Salpetersäure giebt Hyocholsäure zum Theil die gleichen Producte wie die Cholsäure der Ochsengalle: Nitrocholsäure,

---

[1]) Marsson: Archiv d. Pharm. Bd. 58, S. 138. Heintz und Wislizenus: Journ. für prakt. Chem. Bd. 78, S. 190. R. Otto: Chem. Zeitschr. 1868. S. 633. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 62, S. 205.

Digitized by Google

Cholacrol, Cholesterinsäure und Oxalsäure neben fetten Säuren. Mit Schwefelsäure und Zucker giebt sie die Färbung der Gallensäure. Beim Kochen mit Alkalien bildet sich neben Glycocoll die Hyocholalsäure (s. unten).

Die Hyocholsäure reagirt in Lösung sauer, ihre Salze haben die Formel $MO . C_{54}H_{43}NO_{10}$; die Alkalisalze sind in Aether unlöslich, in Wasser oder Weingeist löslich; sie werden aus diesen Lösungen durch überschüssiges reines oder kohlensaures Alkali, sowie durch schwefelsaures Alkali oder Chlormetall abgeschieden. Die wässerigen Lösungen der Alkalisalze werden durch die Salze der Erdalkalien und der meisten schweren Metalle gefällt.

Das Natronsalz, $NaO . C_{54}H_{43}NO_{10}$, wird aus der Schweinegalle durch Glaubersalzlösung gefällt; aus der Lösung in absolutem Alkohol scheidet es sich auf Zusatz von Aether amorph ab; getrocknet ist es ein weisses Pulver.

Das Silbersalz, $AgO . C_{54}H_{43}NO_{10}$, ist ein weisser, gallertartiger Niederschlag, der in kaltem Wasser sich sehr wenig, in kochendem Wasser etwas leichter löst.

Die durch Kochen von Glycohyocholsäure mit Kali oder Baryt erhaltene Hyocholalsäure, $C_{50}H_{40}O_8$, krystallisirt schwierig in kleinen Warzen, sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die hyocholalsauren Alkalien sind in Wasser löslich und werden durch concentrirte Salzlösungen gefällt. Das Barytsalz, $BaO . C_{50}H_{40}O_8$, verliert erst bei 180° noch 1 Aeq. Wasser und ist dann $BaO . C_{50}H_{39}O_7$. Die meisten Metallsalze sind unlöslich und werden durch doppelte Zersetzung erhalten.

Hyotaurocholsäure.

Hyocholeïnsäure. Diese Säure findet sich nur in geringer Menge in der Schweinegalle, welche nur 0,3 bis 0,4 Proc. Schwefel enthält, wonach in derselben auf 20 Aeq. Glycohyocholsäure etwa 1 Aeq. Taurohyocholsäure enthalten sein muss.

Die Hyotaurocholsäure ist daher noch nicht genau untersucht. Ihre Formel ist wahrscheinlich $C_{54}H_{45}NO_{12}S_2$. Sie wird aus der alkoholischen Lösung der Schweinegalle durch Zusatz von Aether als Natronsalz gefällt. Beim Kochen mit Alkalien giebt sie Taurin und Hyocholalsäure.

Guanogallensäure[1]),

eine im Peruguano, vielleicht auch im Taubenkoth enthaltene schwefelfreie, wahrscheinlich auch stickstofffreie Gallensäure, welche aus dem Guano durch kaltes Wasser ausgezogen wird, und aus der beim Ein-

[1]) Hoppe-Seyler: Chem. Centralbl. 1863, S. 755.

Digitized by Google

dampfen von oxalsaurem Ammoniak abgegossenen Mutterlauge durch Salzsäure gefällt wird. Sie ist unlöslich in Wasser, optisch indifferent, bildet mit Alkalien und Erdalkalien lösliche Salze, die nicht krystallisirt erhalten sind. Die Säure löst sich in Schwefelsäure zu einer grün fluorescirenden Flüssigkeit; mit Schwefelsäure und Zucker giebt sie die Reaction der Gallensäuren.

Cholesterin.

Cholestearin (von χολη, die Galle) [1]), Gallenfett. Ein nie fehlender Bestandtheil der Galle der höheren Thierclassen und der in den Gallengängen und der Gallenblase sich zuweilen absetzenden festen Massen der Gallensteine. Zusammensetzung: $C_{52}H_{44}O_2$.

Cholesterin ward zuerst von Conradi (1775) und von Gren (1788) als Bestandtheil der Gallensteine erkannt; man fand später, dass es im thierischen Körper sehr verbreitet ist, so im Blutkuchen und Blutserum, im Gehirn, Rückenmark und Nerven, im Eigelb (0,4 Proc.), in Karpfeneiern und Karpfenmilch (0,2 Proc.), im Dorschfischleberthran, auch im Bibergeil, im Meconium und in den Darmexcrementen von Vögeln und Säugethieren, auch im Peruguano; man hat es ferner im Eiter, in Krebsgeschwülsten, in manchen Tuberkeln und in anderen pathologischen Producten gefunden. Bis vor Kurzem nahm man an, dass Cholesterin nur im Thierreich sich finde; nach neueren Untersuchungen findet es sich aber auch sogar sehr verbreitet im Pflanzenreich; es findet sich in reifen und unreifen Erbsen, im Fett des Mais, des Weizenklebers und des Roggenklebers und in verschiedenen fetten Oelen, so im Olivenöl, endlich auch in der Weinhefe.

Sein allgemeines Vorkommen im Samen und Blüthen, überhaupt in jungen Pflanzensprossen und in vielen der wichtigsten Organe lässt vermuthen, dass das Cholesterin an den Lebensprocessen in den Zellen der Thiere und Pflanzen betheiligt ist.

Das Cholesterin ist von Chevreul, Redtenbacher u. A. untersucht, sein Vorkommen im Pflanzenreich ist namentlich von Ritthausen, Beneke und Hoppe-Seyler nachgewiesen. Nach Fröhde ist auch das Carotin von Husemann aus den gelben Rüben dargestellt, unreines Cholesterin (s. S. 218).

Das wasserfreie Cholesterin krystallisirt in dünnen, perlmutterglän-

[1]) Redtenbacher: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 57, S. 145. Zwenger: Ebendas. Bd. 66, S. 5; Bd. 69, S. 347. Heintz: Ebendas. Bd. 76, S. 366. Berthelot: Ebendas. Bd. 112, S. 356. Hoppe: Chem. Centralbl. 1859, S. 65; Jahresber. 1866, S. 744; Med.-chem. Untersuchungen Bd. 1, S. 140 und 162. Beneke: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 122, S. 249; Bd. 127, S. 105; Bd. 132, S. 249. Lindenmeyer: Chem. Centralbl. 1864, S. 412; Journ. für prakt. Chem. Bd. 90, S. 321. Ritthausen: Ebendas. Bd. 88, S. 145. Gobley: Jahresber. 1850, S. 558; 1851, S. 588 u. 598; 1861, S. 799.

Digitized by Google

zenden Blättchen, die unter dem Mikroskop als rhombische Täfelchen erscheinen; es ist farblos und geruchlos und fühlt sich fettig an, sein specifisches Gewicht = 1,04; es ist unlöslich in Wasser; es löst sich wenig in kaltem Weingeist, in etwa 9 Thln. siedendem Alkohol von 0,84 specif. Gewicht, fast in jeder Menge in siedendem absolutem Alkohol und in Aether; es löst sich ziemlich leicht in Chloroform (in 6,6 Thln. bei 20°) oder Steinöl, und ist auch in fetten und in ätherischen Oelen löslich; obgleich in Wasser unlöslich, wird es doch von Seifenlösung und ebenso von Gallenlösung aufgenommen, letztere Thatsache erklärt das Vorkommen des Cholesterins in der Gallenflüssigkeit. In alkoholischer Lösung ist das moleculare Drehungsvermögen für gelbes Licht = — 34°, und diese Ablenkung verändert sich nicht durch Erhitzen oder Stehenlassen.

Aus wasserhaltendem Weingeist, reinem oder mit Aether gemengtem, krystallisirt wasserhaltendes Cholesterin, $C_{52}H_{44}O_2 + 2HO$, in grossen weissen, perlmutterglänzenden, klinorhombischen Blättchen, welche im Vacuum, sowie beim Erwärmen alles Wasser verlieren. Das wasserfreie Cholesterin schmilzt bei 145° (137° nach Beneke); bei höherer Temperatur sublimirt es; bei etwa 360° lässt es sich fast ganz unverändert überdestilliren.

Das Cholesterin wird am leichtesten aus menschlichen Gallensteinen dargestellt, die meistens hauptsächlich aus Cholesterin bestehen (in 100 Thln. 80 bis 90, selbst bis zu 97 Thln. Cholesterin). Die gepulverten Gallensteine werden zuerst mit Wasser ausgekocht, der Rückstand durch Sieden mit Alkohol oder mit Benzol gelöst; die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle werden unter Zusatz von etwas Alkali, um Fettsäuren in Lösung zu erhalten, umkrystallisirt.

Aus Gehirncoagulum oder eingedampfter Galle wird Cholesterin durch Aether ausgezogen; der beim Verdampfen der Lösung bleibende Rückstand wird mit Alkohol unter Zusatz von Kali ausgekocht, wobei sich Cholesterin und fettsaures Kali lösen; beim Erkalten krystallisirt besonders das erstere, während fettsaure Kalisalze gelöst bleiben. Statt mit Weingeist und Kali kann das unreine Cholesterin mit Weingeist und Bleioxydhydrat behandelt werden; hierbei bleibt dann die an Blei gebundene Fettsäure hauptsächlich in dem unlöslichen Rückstande.

Aus Erbsen oder anderen Samen wird das Cholesterin durch Maceriren mit ätherhaltendem Weingeist gelöst; die Lösung wird abgedampft und mit Wasser und Aether behandelt, welcher letztere Cholesterin und Fette löst; das beim Abdampfen unrein zurückbleibende Gallenfett wird dann, wie oben angegeben, mit kalihaltendem Weingeist umkrystallisirt. Das Cholesterin wird auch aus dem weingeistigen Extract der Samen durch Digeriren mit Bleioxyd und Wasser, Ausziehen der unlöslichen Masse mit Weingeist und Umkrystallisiren erhalten (Beneke).

Cholesterin wird bei der trocknen Destillation zum Theil zersetzt, besonders wenn grössere Mengen langsam destillirt werden; die Zersetzungsproducte, die sich dem Destillat beimengen, sind ein bei etwa

Digitized by Google

140° siedender Kohlenwasserstoff, C_nH_n, und ein bei 240° destillirender Kohlenwasserstoff, $C_{28}H_{22}$ (? vielleicht $C_{52}H_{42}$), dem ein wenig sauerstoffhaltendes Oel beigemengt zu sein scheint. Wird das Cholesterin nicht so weit abdestillirt, bis der Rückstand stark verkohlt ist, so enthält der Retortenrückstand ein durch Aether ausziehbares braunes, sammtartiges Pulver, der empirischen Formel C_6H_2 entsprechend.

Chlor wirkt so energisch auf Cholesterin ein, dass die Masse sich zum Schmelzen erhitzt und gelb färbt; bei langsamer Einwirkung bilden sich verschiedene Chlorsubstitutionsproducte, $C_{52}H_{42}Cl_2O_2$, $C_{52}H_{38}Cl_6O_2$ und $C_{52}H_{37}Cl_7O_2$ oder $C_{52}H_{36}Cl_8O_2$; das letztere Product ist weiss, löst sich in siedendem Weingeist und schmilzt bei 60° ohne Zersetzung.

Trocknes Brom zersetzt Cholesterin und bildet ein gelbes Substitutionsproduct. Feuchtes Brom bildet ein farbloses, leicht schmelzbares Product, $C_{52}H_{41}Br_3O_2$ (?).

Phosphorperchlorid bringt eine lebhafte Einwirkung hervor, die braune Masse enthält Chlorcholesteryl, $C_{52}H_{48}Cl$.

Beim Erhitzen von Cholesterin mit Salpetersäure bilden sich flüchtige Säuren, darunter Essigsäure, Buttersäure, Capronsäure u. a., während ein nicht flüchtiger Rückstand neben Harz Cholesterinsäure enthält; da sich dieselbe Säure durch Oxydation der Choloïdinsäure (s. S. 463) bildet, so lässt sich darnach auf einen näheren Zusammenhang zwischen dem Gallenfett und den Gallensäuren schliessen.

Reines Schwefelsäurehydrat zersetzt das Cholesterin leicht; es färbt sich zuerst gelb, wird aber bald schwarz und pechartig, wobei sich schweflige Säure entwickelt. Wird Cholesterin mit Schwefelsäurehydrat, welches mit $^1/_2$ Vol. Wasser verdünnt ist, auf 60° bis 70° erwärmt, so scheiden sich aus der rothen Masse auf Zusatz von Wasser drei isomere Kohlenwasserstoffe $C_{52}H_{42}$ ab, Cholesterilene von Zwenger; diese Körper unterscheiden sich wesentlich durch Löslichkeit, Schmelzpunkt und andere Eigenschaften von einander.

a-Cholesterilen bildet weisse Nadeln, ist schwer löslich in Aether, schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 240° und färbt sich gelb. — b-Cholesterilen krystallisirt in weissen glänzenden Blättchen, die sich wenig leichter in Aether lösen als die vorhergehende Verbindung; es schmilzt bei 255°, ohne sich zu zersetzen. — c-Cholesterilen ist ein weisses amorphes Pulver, leicht in Aether löslich, bei 127° ohne Zersetzung schmelzbar.

Wird Cholesterin mit wasserhaltender Schwefelsäure (5 Vol. Säure, 1 bis 2,5 Vol. Wasser) erwärmt, so färbt es sich nach dem Wassergehalt der Säure carminroth, blau, violett oder braunroth; zugleich nimmt die Masse die Gestalt eines Fetttropfens an [1]), eine Reaction, welche mit Hülfe des Mikroskops selbst geringe Mengen von Cholesterin erkennen lässt.

[1]) Moleschott: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 115, S. 113.

Digitized by Google

Phosphorsäurehydrat zerlegt Cholesterin in ähnlicher Weise wie Schwefelsäure; es bilden sich isomere Kohlenwasserstoffe $C_{52}H_{42}$, Cholesterone nach Zwenger; a-Cholesteron krystallisirt in rhombischen, farblosen, glänzenden Säulen, die sich leicht in Aether und ätherischen Oelen lösen, bei 68⁰ schmelzen und bei höherer Temperatur fast unverändert überdestilliren. b-Cholesterilon krystallisirt in feinen weissen, seideglänzenden Krystallnadeln, die sich wenig in kaltem, leicht in heissem Aether lösen; aus der heiss gesättigten ätherischen Lösung scheidet es sich beim Erkalten als gallertartige voluminöse Masse ab; es schmilzt bei 155⁰ und destillirt bei höherer Temperatur, wird dabei aber grösstentheils zersetzt.

Durch Erhitzen mit wässeriger oder weingeistiger Kalilauge wird Cholesterin nicht verseift; beim Schmelzen mit Kalihydrat wird es zersetzt; beim Erhitzen mit Kali und Kalk auf 250⁰ bildet sich Wasserstoffgas und eine nicht krystallisirbare fette in Alkohol kaum lösliche Substanz.

Cholesterin verbindet sich mit einigen Säuren; es löst sich beim Erhitzen in Essigsäurehydrat, beim Erkalten scheidet sich eine Verbindung von Essigsäurehydrat und Cholesterin, $C_{52}H_{44}O_2 . C_4H_4O_4$, in dünnen Krystallnadeln ab, welche bei 110⁰ schmelzen, bei 120⁰ aber schon alle Essigsäure verlieren.

Aehnliche Verbindungen bilden sich vielleicht beim Lösen von Cholesterin in Buttersäurehydrat oder Valeriansäurehydrat. Diese Verbindungen bilden sich unmittelbar aus den Bestandtheilen ohne Ausscheiden von Wasser. Cholesterin geht aber auch innigere Verbindungen mit Säuren ein, wobei dann aus dem Cholesterin wie aus den Säurehydraten Wasser austritt. Das Cholesterin verhält sich hier also wie ein einatomiger Alkohol; es bildet beim Erhitzen mit Säurehydraten die neutralen, den Aethern entsprechenden Verbindungen. Diese Cholesterinäther werden dargestellt durch mehrstündiges Erhitzen der betreffenden Säuren mit Cholesterin in zugeschmolzenen Glasröhren auf etwa 200⁰; aus dem erhaltenen Producte löst Alkohol zuerst das unverbundene Cholesterin, alkalihaltender Alkohol nimmt dann die freie Säure. Die so zurückbleibenden Cholesterinverbindungen sind fest, ihren äusseren Eigenschaften nach stehen sie zwischen Wachs und Harz; sie sind neutral, meistens schwer löslich, selbst in kochendem Alkohol. Sie werden erst durch tagelanges Kochen mit Kali und Alkohol zersetzt.

Essigsäure-Cholesterinäther, $C_{52}H_{43}O . C_4H_3O_3$, in der angegebenen Weise dargestellt, ist in Alkohol löslich.

Buttersäure-Cholesterinäther, $C_{52}H_{43}O . C_8H_7O_3$. Neutrale farblose Krystalle, die sich kaum in kaltem, etwas leichter in kochendem Alkohol, leicht in Aether lösen.

Stearinsäure-Cholesterinäther, $C_{52}H_{43}O . C_{36}H_{35}O_3$. Weisse glänzende Nadeln, die in Aether leicht, aber selbst in kochendem Weingeist schwierig löslich sind.

Digitized by Google

Benzoësäure-Cholesterinäther, $C_{52}H_{43}O . C_{14}H_5O_3$. Weisse glänzende Blättchen, die in kochendem Weingeist schwer, in Aether leicht löslich sind und bei nahe 130° schmelzen.

Chlorwasserstoff-Cholesterinäther, $C_{52}H_{43}Cl$, bildet sich beim Erhitzen von Cholesterin mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, sowie durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Cholesterin (s. S. 476). Wird die auf die letzte Weise erhaltene Masse, nachdem sie krystallinisch erstarrt ist, abgegossen, mit Wasser abgewaschen und aus Aether und Alkohol umkrystallisirt, so erhält man die salzsaure Verbindung in langen Nadeln, die sich schwierig in Weingeist, leicht in Aether lösen; sie schmelzen bei nahe 100°, die geschmolzene Masse erscheint im auffallenden Licht violett, im durchfallenden gelbgrün.

Natron-Cholesterin, $NaO . C_{52}H_{40}O$, bildet sich bei Einwirkung von Natrium auf in Steinöl gelöstes Cholesterin. Es krystallisirt aus Chloroform oder Steinöl in farblosen Nadeln; es schmilzt bei 150° und zersetzt sich bei 190°. Von Wasser und wässerigem Weingeist wird es rasch zersetzt.

Gallenfarbstoffe.

Die Galle der Thiere ist immer gefärbt, bald ist sie rein grün, so bei Vögeln, Fischen und Amphibien, bald gelb bis braun, so beim Schwein und Hund, oder grünbraun, wie bei der Ochsengalle; oft zeigen sich mannigfache Nüancirungen der Farbe. Der Gallenfarbstoff findet sich auch in den Gallensteinen, die oft sogar hauptsächlich aus Farbstoff an Basen gebunden bestehen; mehr oder weniger verändert finden diese Pigmente sich im Darminhalt und in den festen Excrementen wieder; bei kranken Individuen treten sie im Blut und in den serösen Flüssigkeiten auf, oder im Harn, im Speichel, im Schweiss; sie lagern sich zuweilen ab in den Flüssigkeiten des Zellgewebes, in der wässerigen Feuchtigkeit, dem Glaskörper und selbst in Knochen und Knorpeln.

Wie schon die Farbe der Galle zeigt, giebt es verschiedene Gallenfarbstoffe, die in verschiedener Weise gemengt und auch wohl bald mehr, bald weniger verändert auftreten. Aus gelöster Galle oder aus anderen diese Farbstoffe enthaltenden Flüssigkeiten, wie icterischem Harn u. a. lassen sich die Farbstoffe durch Thierkohle abscheiden. Durch die Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln kann man wohl die gelösten Farbstoffe in verschiedene Substanzen trennen, da es sich hier aber um stickstoffhaltende, leicht veränderliche Körper handelt, die in der Regel wenigstens nicht krystallisiren oder bestimmte Verbindungen eingehen, so hat man nirgends eine Garantie für Reinheit der Producte.

Es sind daher zuweilen verschiedene Körper mit gleichem Namen oder auch umgekehrt bezeichnet. Die chemische Natur der Gallenpigmente ist daher noch wenig bekannt, sowie die Zusammensetzung derselben auch nicht zweifellos ist. Die Gallenfarbstoffe sind vielleicht aus

Digitized by Google

den Blutfarbstoffen entstanden; sie verhalten sich zum Theil diesen sehr ähnlich; doch sind sie möglicherweise auch Umsetzungsproducte der Gallensäuren selbst.

Die Gallenfarbstoffe sind meistens dadurch ausgezeichnet, dass sie, mit Salpetersäure bei Gegenwart von etwas salpetriger Säure behandelt, sich färben, gewöhnlich zuerst grün, dann blau, violett, roth und zuletzt gelb. Die Färbung wird auch erhalten durch Auflösen der Farbstoffe in verdünnter Salpetersäure auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure, wobei sich dann die verschiedenen Farben gleichzeitig in den über einander liegenden Schichten bemerken lassen (Brücke).

Bilirubin.

Gallenroth. Cholephäïn. Zusammensetzung: $C_{32}H_{18}N_2O_6$ nach Städeler; oder $C_{18}H_9NO_4$, nach Thudichum[1]). Dieser Farbstoff kommt in geringer Menge in der Galle von Menschen und von Fleischfressern vor; er findet sich reichlicher in manchen Gallensteinen, die zuweilen sogar hauptsächlich aus diesem Pigment, gebunden an Kalk, bestehen. Man stellt es am besten aus solchen Gallensteinen dar, indem man sie zuerst nach einander mit Aether, mit Wasser und nach dem Trocknen mit Chloroform ausgekocht, um Cholesterin, Galle und einige fremde Substanzen zu entfernen. Der Rückstand wird zur Abscheidung von Kalk mit Salzsäure und das ungelöst gebliebene wiederholt mit Chloroform ausgezogen; beim Abdampfen der Lösung bleibt unreines Bilirubin zurück; durch nochmaliges Auflösen in wenig Chloroform und Fällen der concentrirten Lösung mit Weingeist scheidet sich Bilirubin als amorphes orangefarbenes Pulver ab; durch Auflösen in Chloroform und Verdunsten wird es als rothes, körnig-krystallinisches Pulver erhalten.

Bilirubin ist unlöslich in Wasser, in Aether löst sich nur eine Spur, wenig mehr in Alkohol; reichlicher löst es sich in Chloroform, in Schwefelkohlenstoff und Benzol; es löst sich auch in Terpentinöl und fetten Oelen. Die Lösung in Chloroform ist je nach der Concentration gelb bis bräunlichroth, letzteres bei einer siedend gesättigten Lösung. In alkalischen Flüssigkeiten löst es sich mit tief orangerother Farbe, durch Verdünnen werden die Lösungen gelb; die ammoniakalische Lösung ist selbst bei sehr grosser Verdünnung noch bemerkbar gelb gefärbt, in einer 2 Zoll dicken Schicht z. B. noch bei 1000000-facher Verdünnung. Die ammoniakalischen Lösungen werden am Licht bald heller. Die Lösung von Bilirubin in ganz verdünnter, nicht überschüssiger Natronlauge hat die gleiche Farbe wie die ammoniakalische Lösung; überschüssige Natronlauge fällt die Verbindung in bräunlichen Flocken.

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 132, S. 323. Vergl. Scherer: Ebend. Bd. 53, S. 377. Maly: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 104, S. 28. Thudichum: Ebend. Bd. 104, S. 198.

Digitized by Google

Das Bilirubin wird am Licht oder beim Kochen mit Wasser braun; in alkalischer Lösung oxydirt es sich an der Luft und geht in Biliverdin über; Bilirubin löst sich in wässerigen Alkalien; die Kaliverbindung ist in Chloroform und Aether unlöslich und in concentrirter Kalilauge wenig löslich, sie wird durch Säuren gefällt. Aus der Lösung von Bilirubin in wässerigem Ammoniak werden durch doppelte Zersetzung Baryt- Kalk- und Silbersalz u. a. m. erhalten; aus einer Lösung mit überschüssigem Ammoniak scheiden hierbei sich neutrale Verbindungen ab: $MO . C_{18} H_{19} NO_4 + HO$; aus einer mit Bilirubin gesättigten Lösung werden saure Verbindungen erhalten. Das neutrale Barytsalz $BaO . C_{18}H_9NO_4 + HO$ ist ein dunkelbraunes Pulver; das saure Salz: $2 BaO . 3 C_{18}H_9NO_4 + 2 HO$ ist ein braunrothes Pulver. Das neutrale Kalksalz $CaO . C_{18}H_9NO_4 + HO$ ist roth; das saure Kalksalz $2 CaO . 3 C_{18}H_9NO_4 + 2 HO$ (nach Städeler: $CaO . C_{32}H_{17}N_2O_5$) ist ein rostfarbener Niederschlag, der nach dem Trocknen grünlichen Metallglanz zeigt und zerrieben ein dunkelbraunes Pulver giebt. Diese Verbindung ist ein Hauptbestandtheil vieler menschlichen Gallensteine; sie ist in Aether, Alkohol und Chloroform, selbst in der Siedhitze so gut wie unlöslich. Salzsäure entzieht ihr den Kalk. Aus einer mit Bilirubin gesättigten ammoniakalischen Lösung fällt die Silberverbindung $AgO . C_{18}H_9NO_4 + HO$ in röthlichbraunen Flocken, welche auch beim Kochen mit der Flüssigkeit sich nicht verändern.

Aus einer ammoniakalischen Lösung von Bilirubin scheidet sich auf Zusatz von Silbersalpeter und nach dem Neutralisiren mit Salpetersäure und Verdampfen ein basisches Silbersalz: $2 AgO . C_{18}H_7NO_2$ ab. Ein analoges Bleisalz: $2 PbO . C_{18} H_7 NO_2$ wird durch Fällen der ammoniakalischen Bilirubinlösung mit Bleizucker erhalten.

Bilirubin löst sich wenig, aber ohne Zersetzung in Essigsäure; concentrirte Mineralsäuren zersetzen es dagegen. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit brauner Farbe, diese geht aber allmählich in Violettgrün über; auf Zusatz von Wasser scheiden sich dunkelgrüne, in Weingeist mit violetter Farbe lösliche Flocken ab. Verdünnte Salpetersäure wirkt erst beim Erwärmen auf Bilirubin, die Lösung wird beim Aufkochen gelb; weniger verdünnte Salpetersäure bildet in der Kälte röthliche Harzflocken.

Wird die alkalische, mit Alkohol versetzte Lösung von Bilirubin mit käuflicher Salpetersäure, die etwas Untersalpetersäure enthält, gemischt, so geht die gelbe Farbe der Lösung zuerst in Grün, dann in Blau, Violett, Rubinroth und zuletzt in schmutzig Gelb über; diese Gallenpigmentreaction zeigt sich deutlich noch bei 20000facher Verdünnung. Die ammoniakalische Bilirubinlösung giebt mit Salpetersäure, welche etwas Untersalpetersäure enthält, versetzt, grüne, allmählich blau werdende Flocken. Wird die Lösung von Bilirubin in Chloroform mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt, so wird die Lösung bald violett und dann roth; auf Zusatz von Weingeist zu der violetten Lösung wird sie blau.

Digitized by Google

Beim Erhitzen von Bilirubin mit concentrirter Salzsäure bilden sich braune huminartige Körper. Natriumamalgam zersetzt das Bilirubin in ammoniakalischer Lösung, wobei die rothe Lösung hellgelb wird (Städeler).

Die als Biliphaeïn oder Gallenbraun, und als Cholepyrrhin bezeichneten Gallenfarbstoffe [1]) scheinen unreines Bilirubin zu sein. Nach Maly [2]) ist das von ihm dargestellte Cholepyrrhin, $C_{32}H_{18}N_2O_6$, ein Amid, welches in Chloroform gelöst, und mit Essigsäure erhitzt neben Ammoniaksalz Biliverdin giebt, das sich wie eine Säure verhält und in Ammoniakgas erhitzt wieder Cholepyrrhin (?) giebt.

Das Cholepyrrhin soll durch Einwirkung von salpetriger Säure eine stickstofffreie Säure, die Cholochromsäure, geben (Thudichum [3]).

Biliverdin.

Gallengrün, $C_{32}H_{20}N_2O_{10}$ nach Städeler; $C_{16}H_9NO_4$ nach Thudichum. Wenn eine Lösung von Bilirubin in Natronlauge mit Luft geschüttelt, oder auch bei Zutritt der Luft erhitzt wird, so scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure Biliverdin in grünen Flocken ab, welche durch Auflösen in Weingeist von unverändertem Bilirubin getrennt werden. Beim Erhitzen von Bilirubin mit weinsaurem Kupferoxyd-Kali bildet sich leicht Biliverdin; es lässt sich aber nicht leicht frei von Kupfer erhalten.

Das Biliverdin ist ein amorpher Körper, der feucht dunkelgrün, trocken vollkommen schwarz erscheint. Es löst sich in Weingeist mit schön grüner Farbe; in Wasser, Aether oder Chloroform ist es nicht löslich; aus der Lösung in Eisessig scheidet es sich beim Verdunsten in grünen rhombischen Blättchen ab. Die grüne alkalische Lösung färbt sich an der Luft allmählich braun, und Salzsäure fällt dann Biliprasin (s. unten). Wird die alkoholische Lösung von Biliverdin mit etwas Salpetersäure versetzt, so wird die Flüssigkeit wie bei Bilirubin, zuerst blau, violett, roth und zuletzt gelb.

Biliverdin in alkoholischer Lösung mit Silberoxyd behandelt wird zersetzt, das Filtrat ist nach Entfernung des Silbers hellgelb und enthält einen gelblichbraunen krystallinischen Körper, das Biliflavin. Ein ähnlicher Körper bildet sich beim Kochen der Lösung mit Bleihyperoxyd. Durch Kochen der alkoholischen Lösung von Biliverdin mit feuchtem Silberoxyd, oder der ammoniakalischen Lösung mit etwas Silbernitrat bildet sich ein in saurer Lösung purpurfarbiger Körper, das Bilipurpin.

Das Biliverdin bildet mit den Alkalien lösliche Verbindungen; die Barytverbindung $2BaO.3C_{16}H_9NO_4$, und die Kalkverbindung $4CaO.9C_{16}H_9NO_4$ sind in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich.

---

[1]) Heintz: Poggend. Annal. Bd. 84, S. 106. Brücke: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 77, S. 23. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 132, S. 127. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 103, S. 254. — [3]) Chem. Soc. Quart. Journ. Bd. 14, S. 114.

Digitized by Google

Die aus der alkoholischen Lösung von Biliverdin durch neutrales oder basisches Bleisalz, sowie durch die Acetate von Quecksilber oder Kupfer hervorgebrachten Niederschläge sind in Wasser und Alkohol unlöslich.

Das aus Bilirubin erhaltene Gallengrün ist bis jetzt in der Galle selbst nicht mit Sicherheit nachgewiesen.

Biliverdin von Heintz, aus Gallenbraun in alkalischer Lösung durch Oxydation an der Luft erhalten, verhält sich im Wesentlichen wie der vorstehend beschriebene Farbstoff.

Das von Berzelius[1]) aus der Galle in alkoholischer Lösung durch Fällen mit Chlorbarium abgeschiedene Gallengrün ist durchaus verschieden, es löst sich in Aether mit rother Farbe, und ist nach ihm identisch mit dem Chlorophyll der Blätter; mit Salpetersäure zeigt es nicht die Reaction der Gallenpigmente.

Dem Gallengrün ähnlich verhält sich der aus verdünnter Galle durch Fällen mit Kalkmilch, Ausziehen des Rückstandes mit Salzsäure und Aether erhaltene Farbstoff, welcher durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt wird; er bildet ein dunkelgrünes, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches Pulver, dessen Lösungen bei durchfallendem Licht eine ins Rothe ziehende Farbe zeigen (Verdeil).

Ein dem Biliverdin ähnlicher Farbstoff ward aus dem Gallenstein eines Ochsen erhalten (Städeler[2]). Ein aus icterischem Harn mit Chlorbarium geschiedener grüner Farbstoff ist von Biliverdin verschieden, denn er löst sich auch in Aether (Scherer[3]).

Bilifuscin.

Gallenbraun. Zusammensetzung: $C_{32}H_{20}N_2O_8$ (Städeler). Es findet sich in kleiner Menge in menschlichen Gallensteinen. Es wird aus dem unreinen Bilirubin, wie es aus den mit Aether und Salzsäure behandelten Gallensteinen durch Chloroform aufgelöst ist, durch Behandeln des Abdampfrückstandes mit Weingeist erhalten; nach dem Verdampfen der Lösung wird der Rückstand mit Aether und Chloroform von Fett befreit, in absolutem Alkohol gelöst und verdampft. Es ist eine schwarze, glänzende, spröde Masse oder ein dunkelbraunes Pulver; es ist fast unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform; es löst sich leicht in Alkohol und verdünnten Alkalien mit brauner Farbe; Säuren fällen es aus der letzteren Lösung. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorcalcium einen braunen Niederschlag. Die Lösung von Bilifuscin in Natronlauge zersetzt sich an der Luft ohne Aenderung der Farbe; wahrscheinlich bildet sich hierbei Biliprasin, später entstehen aber auch huminartige Körper.

---

[1]) Lehrbuch, 3te Aufl. 1840, Bd. 9, S. 281. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 132, S. 349. — [3]) Ebendas. Bd. 53, S. 376.

Digitized by Google

Biliprasin.

Ein grüner Gallenfarbstoff, der in geringer Menge in den Gallensteinen, in der Ochsengalle, zuweilen auch im icterischen Harn enthalten ist. Zusammensetzung: $C_{32}H_{22}N_2O_{12}$ (Städeler). Dieser Farbstoff wird aus den Gallensteinen, nachdem sie zuerst mit Aether, dann mit Salzsäure und Chloroform behandelt sind, durch Ausziehen mit Weingeist und Abdampfen dieser Lösung als grünes Pulver erhalten. Es löst sich mit rein grüner Farbe in Weingeist; in Wasser, in Aether und Chloroform ist es unlöslich.

Salpetersäure giebt mit Biliprasin die früher erwähnte Pigmentreaction, nur erscheint das Blau weniger bemerkbar. In verdünnten Alkalien löst es sich mit brauner Farbe, durch Salzsäure wird es wieder grün. Die Lösung des Biliprasins in Natronlauge geht an der Luft in Bilihumin über.

Bilihumin.

Es findet sich verhältnissmässig reichlich in den Gallensteinen und zwar in dem Rückstand, welcher nach der Behandlung der Concretionen mit Aether, Wasser, verdünnter Säure, Chloroform und Weingeist zurückbleibt. Es ist aber hier noch gemengt mit fremden Substanzen, von denen es nicht vollständig hat gereinigt werden können. Beim Digeriren mit Ammoniak löst es sich nur zum Theil auf, indem ein schwarzes Pulver zurückbleibt; aus der ammoniakalischen Lösung fällt Salzsäure grünschwarze Flocken, welche nach dem Auskochen mit Alkohol ein schwarzes Pulver bilden, das sich in Ammoniak nur schwierig löst, und mit verdünnter Natronlauge eine tiefbraune Lösung giebt, welche mit Weingeist und rother Salpetersäure gemischt die Farbenreaction der Gallenpigmente zeigt. Das Bilihumin bildet sich als letztes Zersetzungsproduct bei andauernder Einwirkung von Luft auf die Lösung anderer Gallenfarbstoffe in verdünnter Natronlauge.

Bilifulvin

nennt Berzelius einen Farbstoff der Ochsengalle, welcher beim Ausziehen der getrockneten Galle mit absolutem Alkohol zurückbleibt; es soll durch Auflösen in heissem Alkohol von 0,833 specif. Gew. und Fällen mit absolutem Alkohol gereinigt werden. Es ist ein harzartiger, gelber, in Wasser löslicher, in absolutem Alkohol und in Aether unlöslicher Körper, der noch Kalk und Natron enthält; aus der wässerigen Lösung scheidet sich nach Zusatz von Salpetersäure Bilifulvinsäure als gelbes lockeres Pulver ab (Berzelius).

Digitized by Google

Ein auch Bilifulvin genannter, von dem vorigen verschiedener Farbstoff, der vielleicht mit dem Cholepyrrhin identisch ist, ist von Virchow [1]) in der Galle von Leichen theils in amorphen Körnern, theils in kleinen Krystallen gefunden. Durch Behandlung von Galle oder icterischem Harn mit Chloroform erhielt Valentin [2]) solchen Gallenfarbstoff in monoklinischen Krystallen; er nimmt diese Krystalle für identisch mit Hämatoidin.

Lithofellinsäure.

Bezoarsäure [3]). Die Lithofellinsäure bildet einen wesentlichen Bestandtheil gewisser orientalischer Bezoare, das sind Concretionen, welche sich bei verschiedenen Wiederkäuern in dem Pansen, in der Galle oder Darm finden. Die ächten orientalischen Bezoare sollen von *Capra aegagrus* und von *Antilopa Dorcas* stammen, erbsen- oder faustgrosse, runde oder ovale Stücke bilden und besonders aus Persien kommen. Die Bezoare sind im Orient als Amulet und als Gegengift sehr hoch geschätzt. Die aus Lithofellinsäure bestehenden Bezoarsteine haben eine wachsglänzende Oberfläche, bräunlichgrüne Farbe und einen glänzenden, harzigen Bruch; sie bestehen meistens aus einzelnen übereinander gelagerten dünnen Schichten und lösen sich in kochendem Alkohol.

Die Lithofellinsäure hat die Zusammensetzung $C_{40}H_{36}O_8$; sie steht zu den Gallensäuren in naher Beziehung.

Die Lithofellinsäure krystallisirt in kleinen harten Prismen des rhombischen Systems; im Munde zeigt sie erst nach einiger Zeit bittern Geschmack, sie ist unlöslich in Wasser, löslich in 29 Thln. kaltem oder $6^1/_2$ Thln. siedendem Alkohol, in 444 Thln. kaltem und 47 Thln. siedendem Aether. Sie schmilzt bei 205⁰ und erstarrt nicht zu stark erhitzt beim Erkalten krystallinisch; wenn sie nur einige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt war, so erstarrt die Säure zu einem amorphen Glas, welches dann schon bei etwa 110⁰ schmilzt; beim Uebergiessen mit Weingeist aber wieder krystallinisch wird.

Die Lithofellinsäure wird aus den Bezoaren durch Auflösen in verdünntem wässerigen Alkali und Fällen mit Salzsäure erhalten; durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird sie gereinigt.

Ganz rein wird die Säure erhalten durch Lösen in Natronlauge, Fällen mit Barytsalz und Auflösen des Niederschlags in Wasser, wobei Unreinigkeiten zurückbleiben; wird das Filtrat mit Essigsäure gefällt, so scheidet sich amorphe Lithofellinsäure ab, welche aus Alkohol umkrystallisirt wird.

[1]) Virchow: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 78, S. 352. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 77, S. 22. — [3]) Göbel: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 39, S. 23. Will und Ettling: Ebendas. Bd. 39, S. 242. Wöhler: Ebendas. Bd. 41, S. 150. Malaguti und Sarzeau: Ebendas. Bd. 44, S. 289. Winckler: Jahrbuch f. prakt. Pharm. Bd. 18. S. 376. Hoppe-Seyler: Chem. Centralbl. 1863, S. 753.

Digitized by Google

Die Lithofellinsäure verflüchtigt sich beim Erhitzen an der Luft in weissen Dämpfen und unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs wie die Gallensäuren; bei der trocknen Destillation bildet sich die noch nicht näher untersuchte Pyrolithofellinsäure, $C_{40}H_{34}O_6$.

In Essigsäure und auch in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich ohne Zersetzung; mit Schwefelsäure und Zucker erhitzt zeigt sie die violette Färbung der Gallensäuren; beim Kochen mit Salpetersäure soll eine Nitrosäure, Azolithofellinsäure, $C_{40}H_{28}(NO_4)_2O_{14}$, entstehen.

Beim längeren Kochen mit Salzsäure wird sie in eine braune, harzartige, in Alkohol leicht lösliche Masse verwandelt. Durch längeres Kochen mit starker Kalilauge wird sie nicht verändert.

Die Lithofellinsäure verbindet sich mit den Basen, sie zersetzt die kohlensauren Alkalien; die Alkalisalze sind in Wasser, Alkohol und Aether löslich, aber unlöslich in Kalilauge oder Kochsalzlösung; aus der alkoholischen Lösung krystallisirt das Natronsalz.

Die lithofellinsauren Alkalien geben Niederschläge mit den Salzen von Blei und Silber, in concentrirter Lösung auch mit Barytsalzen. Das Barytsalz ist in viel Wasser löslich, es krystallisirt aus Weingeist; lithofellinsaures Bleioxyd oder Silberoxyd sind weisse Niederschläge, die beim Erhitzen in der Flüssigkeit weich und pflasterartig werden.

Ambra.

Graue Ambra, ein obsoletes Arzneimittel, von Madagascar, Surinam und Java kommend, wird als ein pathologisches Product der Pottwale, als ein den Gallen- und Darmsteinen analoges Product angesehen. Ambra ist eine graubraune, nicht besonders harte, zwischen den Fingern erweichende Masse von etwa 0,92 specif. Gewicht; sie enthält flüchtiges Oel und als Hauptbestandtheil das Ambreïn, Ambraïn oder Ambrafett, früher auch als Ambraharz bezeichnet. Man erhält diesen Körper durch Auskochen der Ambra mit 83 procentigem Alkohol und Umkrystallisiren des beim Erkalten sich ausscheidenden Fettes.

Ambraïn krystallisirt in weissen, glänzenden, zarten Nadeln; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, in Aether, fetten und flüchtigen Oelen, es schmilzt bei 35° und ist bei 100° unverändert sublimirbar (?). Es lässt sich durch kaustische Alkalien nicht verseifen; bei längerem Kochen mit Salpetersäure bildet sich eine in kleinen farblosen oder gelblichen Tafeln krystallisirende Säure, als Ambrafettsäure bezeichnet; sie ist in Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether und giebt unbeständige, nicht krystallisirbare gelbe Salze.

Ambraïn ist nach der vorliegenden Untersuchung (82,2 Kohlenstoff und 13,3 Wasserstoff) ein Körper, der annähernd die Zusammensetzung des Cholesterins hat, dem er in vielen Eigenschaften sich ähnlich zeigt; doch lässt der höhere Wasserstoffgehalt, der niedrigere Schmelzpunkt und die viel grössere Flüchtigkeit beide Körper nicht verwechseln, wenn die

Digitized by Google

betreffenden Angaben für das Ambraïn richtig sind. Nach Berthelot ist die Formel des Ambraïn vielleicht $C_{50}H_{48}O_2$ [1]).

Die Ambrafettsäure soll Stickstoff enthalten (52,0 Kohlenstoff, 7,0 Wasserstoff, 8,6 Stickstoff); darnach könnte sie eine Nitrosäure sein.

Castorin.

Bibergeilcamphor. Ein Bestandtheil des Castoreums oder Bibergeils, einer eigenthümlich stark riechenden Substanz, welche in Beuteln enthalten ist, die sich an den Geschlechtstheilen der Biber finden. Aus der durch Auskochen des Castoreums mit Alkohol erhaltenen Lösung krystallisirt beim Abkühlen zuerst Cholesterin, beim Abdampfen des Filtrats scheidet sich Castorin als krystallinische Masse ab, die sich nicht in Wasser, und in Alkohol und Aether auch erst in der Wärme löst und über 100° schmilzt. Durch Erhitzen mit Salpetersäure soll sich eine krystallisirbare Säure, Castorinsäure, bilden (Bizio [2]).

Durch Auskochen von Castoreum mit Kalkhydrat und Wasser, und Ausziehen des sich absetzenden Niederschlags mit Wasser wird ein krystallisirter Körper erhalten, der auch Castorin genannt ist, er krystallisirt in weissen Nadeln, riecht schwach nach Bibergeil, löst sich in concentrirter Essigsäure oder verdünnter Schwefelsäure in der Wärme und krystallisirt beim Erkalten in glänzenden Blättchen (Valenciennes [3]).

---

[1]) Pelletier et Caventon: Trommsd. Journ. Bd. 4 [2], S. 333. Pelletier: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 6, S. 24. Berthelot: Annal. de chim. et phys. [2] Bd. 56, S. 67. — [2]) Trommsd. N. Journ. Bd. 11, 1, S. 300. — [3]) Repert. de chim. appl. Bd. 3, S. 385.

Digitized by Google

Gehirn und Nervenmasse.

Das Gehirn der höheren Thiere ist ein Gemenge verschiedener Substanzen, ausgezeichnet durch den verhältnissmässig grossen Gehalt an Fett. Es besteht bei dem Menschen je nach Alter und anderen Umständen aus 20 bis 30 Proc. festen Bestandtheilen auf 80 bis 70 Thln. Wasser; die ersteren enthalten, ausser Albuminkörpern in löslicher und unlöslicher Form, an in Wasser löslichen Bestandtheilen: Inosit, Kreatin, Xanthin, Cholin und Lecithin, eine dem Glycocoll homologe Base ($C_{10}H_{11}NO_4$?), Milchsäure, flüchtige Fettsäuren und Harnsäure.

Alkohol und Aether lösen besonders Fett und fette Säuren, Cholesterin, Glyceride, Oleïn, Palmitin und vielleicht Stearin, und die entsprechenden freien Fettsäuren, Verbindungen der Glycerinphosphorsäure und eigenthümliche, namentlich Phosphor haltende Körper, welche als Lecithin, Myeloïdin und Protagon bezeichnet sind, neben anderen phosphorfreien Körpern, Cerebrin und Myelomargarin. Die beim Verbrennen von Gehirn zurückbleibende Asche enthält freie Phosphorsäure, Phosphate der Alkalien, besonders von Kali und Erdalkalien, wenig Chlornatrium und etwas schwefelsaures Alkali neben geringen Mengen Eisenoxyd und Kieselsäure.

Cerebrin.

Eine im Gehirn, wohl auch im Rückenmark und der Nervenmasse enthaltene Substanz [1]), welche im unreinen Zustande schon oft der Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen und unrein unter verschiedenem Namen beschrieben ist (s. unten). Die Substanz wurde früher allgemein als phosphorhaltend angenommen; nach den neueren Untersuchungen ist sie im reinen Zustande frei von Phosphor und ihre empirische Formel nach Müller $C_{34}H_{33}NO_6$; nach Otto ist sie, wenn ganz rein, auch

[1]) Gobley: Journ. de chim. méd. 1851, S. 577; Journ. de chim. et pharm. Bd. 18, S. 107; Bd. 19, S. 406; Bd. 21, S. 241; Bd. 30, S. 241; Bd. 33, S. 161. Müller, Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. 103, S. 131; Bd. 105, S. 379. Köhler und Otto: Chem. Centralbl. 1867, S. 1022.

Digitized by Google

stickstofffrei, und die Zusammensetzung lässt sich durch die empirische Formel $C_{34}H_{34}O_8$ ausdrücken [1]).

Das Cerebrin ist ein weisses, lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver, welches unter dem Mikroskop als aus kleinen rundlichen Kugeln bestehend erscheint; es löst sich nicht in kaltem Wasser, in kochendem Wasser quillt es wie Stärke auf und bildet eine dünne wie Seifenwasser schäumende Flüssigkeit, die sich beim Erkalten nicht verändert und beim Verdampfen unverändertes Cerebrin hinterlässt. Dieser Körper löst sich in Alkohol und Aether nur in der Wärme (nach Otto soll er auch in der Kälte in Alkohol, in Aether und Terpentinöl löslich sein).

Das Cerebrin wird aus Hirnmasse von Ochsen dargestellt, welche mit Wasser zu einer dünnen Milch zerrieben und dann zum Kochen erhitzt ist; das sich dabei abscheidende Coagulum wird mit Alkohol ausgekocht, aus der siedend heiss filtrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten unreines Cerebrin ab, das durch Abwaschen mit Aether und Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt wird.

Nach anderen Angaben soll zur Darstellung von reinem Cerebrin das zerriebene Hirn mit Bleizuckerlösung versetzt und erhitzt werden; aus dem so erhaltenen Coagulum wird durch Auskochen mit Alkohol das Cerebrin ausgezogen, und nach dem Abscheiden durch Abwaschen mit kaltem Aether von Cholesterin, Lecithin und anderen Körpern gereinigt. Um das Cerebrin ganz rein zu erhalten, wird die alkoholische Lösung mit etwas Barytwasser gemischt, es scheidet sich dann aus dem von der pflasterartigen Masse abfiltrirten Lösung beim Erkalten Cerebrin in durchscheinenden Massen.

Cerebrin färbt sich schon bei 80° bräunlichgelb (nach Otto schmilzt das reine Cerebrin etwas über 150° unter Zersetzung), beim stärkeren Erhitzen wird es zerstört. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter Zersetzung mit rother oder violetter Farbe; beim Erhitzen mit Salpetersäure wird es zersetzt unter Abscheidung eines beim Erstarren gelbweissen wachsartigen Körpers. Beim längeren Kochen mit Salzsäure oder Phosphorsäure wird Cerebrin zersetzt, es soll sich hier neben einem braunen, harzartigen, unlöslichen Körper Zucker bilden; danach wäre also das Cerebrin ein Glucosid.

Das Cerebrin ist ein neutraler Körper, es löst sich in Kalilauge, Ammoniak oder Barytwasser auch beim Erhitzen nicht; aus einer weingeistigen Lösung von Cerebrin scheiden sich bei Zusatz von Kali oder Ammoniak unlösliche Niederschläge ab; auch Silberlösung, Bleisalz und Pikrinsalpetersäure fällen die weingeistige Lösung.

Cerebrinsäure von Fremy [2]) ist wohl nur nicht ganz reines Cerebrin. Noch eine Reihe anderer unter verschiedenen Namen aufgeführten

---

[1]) Nach der von Müller aufgestellten Formel sind in 100 Thln. 4,6 Stickstoff; die meisten Beobachter fanden aber nur 2,2 bis 2,5 Stickstoff. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2] Bd. 56, S. 169; [3] Bd. 2, S. 463. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 15, S. 69.

Digitized by Google

Körper enthalten als Hauptbestandtheil zweifelsohne Cerebrin, gemengt mit verschiedenen Mengen anderer besonders fetter Körper und anorganischer Substanzen; so das Cerebrol oder Eleencephol von Couerbe[1]); das Hirnwachs von Gmelin oder Cerebrot von Couerbe[2]); das Cephalot oder Cerancephalot von Couerbe[3]), so wie das Stearoconot von Couerbe[4]).

Myelin.

Markstoff[5]). Ein von Virchow aus verschiedenen thierischen Geweben, dem Gehirn, Eigelb, Krystalllinsen u. a. m. dargestellte Substanz, welche nach Beneke in allen Thierclassen, und auch ganz allgemein im Pflanzenreich, ja in allen Pflanzentheilen, besonders im jungen Pflanzengrün verbreitet vorkommt, häufig in Begleitung von Cholesterin. Es soll durch Verdampfen des alkoholischen Auszugs von hartgekochtem Eigelb oder von Gehirnmasse als zähflüssige Substanz erhalten werden; es quillt in kaltem Wasser oder in schwachem Zuckerwasser auf und bildet dabei eigenthümliche Formen, die den Nervenröhren und ähnlichen Nervengebilden täuschend ähnlich sind, auf Zusatz von Salzlösungen aber zusammenschrumpfen.

Myelin löst sich in heissem Alkohol, scheidet sich beim Erkalten wieder ab; es ist in Aether, Chloroform und Terpentinöl löslich.

Aus dem durch Digeriren mit Alkohol bei 30° bis 40° entwässerten Gehirn wird durch Ausziehen mit kaltem Aether Myeloïdin erhalten; nach dem Abdestilliren des grössten Theils des Aethers scheidet es sich auf Zusatz von absolutem Alkohol unrein als weisse klebrige Masse ab, deren wässerige Lösung mit essigsaurem Blei einen Niederschlag giebt, der nach dem Auswaschen mit Alkohol und Aether Myeloïdin-Blei, $2 PbO . C_{80} H_{70} N P O_{18}$, zurücklässt. Die von dem Niederschlag abgegossene ätherische Lösung enthält myeloïdinsaures Blei $10 PbO . C_{148} H_{135} N_2 P O_{40}$.

Nach Zersetzen des in Alkohol vertheilten Myeloïdin-Bleis mit Schwefelwasserstoff bleibt beim Verdampfen des Filtrats Neurolsäure, $C_{100} H_{90} P O_{34}$, vielleicht identisch mit Oelphosphorsäure oder Glycerinphosphorsäure, eine röthliche, zähflüssige, dem Ohrenschmalz ähnliche Masse von ranzigem Geruch, die sich in Wasser, Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen löst; die wässerige Lösung reagirt sauer und wird durch Quecksilberchlorid gefällt. Die Neurolsäure wird beim Kochen mit Wasser oder Alkalien, sowie durch concentrirte Mineralsäure zersetzt.

---

[1]) Journ de chim. méd. 1834, Bd. 2, S. 765 u. Bd. 10, S. 524. — [2]) Annal. de chim. et phys. [2] Bd. 56, S. 164. — [3]) Literatur s. unter [1]) und Fremy siehe unter [1]). — [4]) s. unter S. 488. [2]), und Fremy, Journ de pharm. Bd. 26, S. 771. — [5]) Virchow: Gmelin's organ. Chem., 8. Bd.; Zoochonie, S. 510. Beneke: Jahresber. 1862, S. 507. Liebreich: Chem. Centralblatt. 1865, S. 669. Köhler, Baeyer und Liebreich: Ebendas. 1867, S. 406.

Digitized by Google

Beim Erwärmen von Myeloïdinsäure bildet sich eine ölige Substanz, welche bei Einwirkung von Jod und Schwefelsäure einen rothen Körper bildet, die Erythrostearinsäure, deren Bleisalz in kaltem Aether löslich ist.

Myelomargarin findet sich in dem in kaltem Aether unlöslichen Theil des Gehirns und wird durch längeres Auskochen desselben mit Alkohol ausgezogen; das aus der heiss filtrirten Flüssigkeit sich abscheidende Fett wird zuerst durch Auswaschen mit kaltem Aether von Cholesterin befreit und der Rückstand in kochendem, Schwefelsäure haltendem Alkohol gelöst; aus dem heissen Filtrat scheidet sich Myelomargarin, $C_{34}H_{36}O_{10}$, als ein zartes, weisses, sich fettig anfühlendes Pulver ab; es löst sich in der Wärme in Wasser, Alkohol, Aether, in flüchtigen und fetten Oelen, und scheidet sich beim Erkalten ab; die wässerige Lösung ist neutral, sie wird durch die basischen Acetate von Blei und Kupfer, sowie durch Platinchlorid gefällt. Das Myelomargarin zersetzt sich unter Färbung bei 180°, ohne zu schmelzen; es wird durch Mineralsäuren zerstört; mit den Alkalien und Erdalkalien bildet es unlösliche Salze.

Das Myelomargarin bildet für sich mit Wasser keine Myelinformen, diese kommen aber bei gleichzeitiger Gegenwart von Cholesterin sehr schön zum Vorschein.

Cholin.

Neurin. Monoxäthylentrimethylammoniumoxydhydrat $C_{10}H_{15}NO_4$ oder $\left.\begin{matrix} C_4H_5(C_2H_3)_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O_2 \end{matrix}$.

Diese Base ward zuerst von Strecker[1]) aus der Rinds- und Schweinegalle dargestellt und Cholin genannt; später erhielt Liebreich[2]) das Neurin bei Zersetzung der als Protagon (s. S. 494) bezeichneten Hirnsubstanz, wonach Dybkowsky die von Strecker vermuthete Identität von Cholin und Neurin nachwies. Würtz stellte die Base künstlich dar und zeigte, dass es trimethylirte Oxäthylenammoniumverbindung sei.

Das von Babo und Hirschbrunn[3]) durch Erhitzen von Rhodanwasserstoff-Sinapin mit Barytwasser erhaltene Sinkalin hat gleiche Zusammensetzung wie Cholin und auch grosse Aehnlichkeit mit ihm, wahrscheinlich ist es damit identisch[4]).

Das Cholin scheint ziemlich verbreitet im Thierkörper vorzukommen; es ist in der Galle, im Gehirn und im Eidotter nachgewiesen; es kommt

[1]) Strecker: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 123, S. 353, Ber. d. Bayr. Akad. 1868, Bd. 2, S. 271. — [2]) Liebreich: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 134, S. 29. Baeyer: Ebendas. Bd. 140, S. 306; Bd. 142, S. 322. Dybkowsky: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 100, S. 153. Würtz: Annal. d. Chem. u. Pharm. Supplbd. 6, S. 116 u. 197. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 84, S. 22. — [4]) Claus und Keese: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 102, S. 24.

Digitized by Google

hier aber nicht frei vor, sondern hauptsächlich in Verbindung mit phosphorhaltendem Fett, besonders mit Fettsäure haltender Glycerinphosphorsäure; eine solche Verbindung des Cholins ist das Lecithin (s. S. 492); bei Zersetzung desselben, die leicht, besonders beim Kochen mit Basen erfolgt, bildet sich neben Cholin fettsaures (palmitinsaures oder stearinsaures) und phosphorsaures Salz.

Wenn Lecithin mit Barytwasser gekocht und nach beendigter Zersetzung aus dem Filtrat der Baryt durch Schwefelsäure oder Kohlensäure gefällt und die Flüssigkeit eingedampft und mit Alkohol ausgezogen wird, so scheidet sich aus dem Filtrat auf Zusatz von Platinchlorid das unlösliche Doppelsalz von Cholin und Platinchlorid ab; dasselbe bildet sich auch schon bei längerem Stehen einer ätherischen Lösung von Lecithin-Platinchlorid. Statt des reinen Lecithins kann der ätherische Auszug von Eidotter unmittelbar verwandt werden.

Zur Darstellung von Cholin aus Gehirn wird frisches von Blut und Häuten gereinigtes Rindshirn mit Wasser zerrieben und mit Aetherweingeist ausgezogen; der Auszug wird mit Barytwasser erhitzt und nach Verdampfen des Aethers der Baryt durch Kohlensäure oder Schwefelsäure abgeschieden, und das Filtrat zur Syrupsdicke verdampft; der Rückstand wird in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit Platinchlorid gefällt.

Um aus Galle Cholin darzustellen, wird gereinigte, im Wasserbad eingetrocknete Rinds- oder Schweinegalle mit Alkohol ausgezogen, das Filtrat mit Aether versetzt und der klebrige Niederschlag durch Zerreiben mit Aetherweingeist ausgezogen; aus der Lösung wird dann Alkohol und Aether abdestillirt und der Rückstand, wie angegeben, durch Kochen mit Barytwasser zersetzt, worauf die Lösung dann mit Platinchlorid und Alkohol gefällt wird.

Chlorwasserstoffsaures Cholin wird direct durch Synthese dargestellt, indem 1 Thl. Trimethylamin mit 2 Thln. einfach salzsaurem Aethylenoxyd in einer geschlossenen Glasröhre 24 Stunden im Wasserbad erhitzt wird:

$$\underbrace{(C_2H_3)_3N}_{\text{Trimethylamin}} + \underbrace{C_4H_4O_2 \,.\, HCl}_{\text{Chlorwasserstoff-Aethylenoxyd}} = \underbrace{C_{10}H_{13}O_2N \,.\, HCl}_{\text{Chlorwasserstoff-Cholin}}$$

Die Base bildet sich auch bei gewöhnlicher Temperatur durch längeres Stehen einer concentrirten wässerigen Lösung von Trimethylamin mit Aethylenoxyd:

$$\underbrace{(C_2H_3)_3N}_{\text{Trimethylamin}} + \underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aethylenoxyd}} + 2\,HO = \underbrace{C_{10}H_{15}O_4N}_{\text{Cholin}}$$

Durch Ausfällen mit Platinchlorid und Alkohol wird auch hier das Doppelsalz erhalten.

Digitized by Google

Das aus den verschiedenen Materialien durch Fällen erhaltene Platindoppelsalz wird nach dem Abwaschen mit Aether oder Alkohol in heissem Wasser gelöst und daraus umkrystallisirt.

Zur Darstellung der reinen Base wird das in Wasser gelöste Doppelsalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die Flüssigkeit nach Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs mit feuchtem Silberoxyd behandelt; beim Verdampfen des Filtrats im Wasserbade bleibt dann das Cholin als eine syrupdicke, stark alkalische Flüssigkeit zurück.

Das Cholin wird in verdünnter Lösung selbst beim Erhitzen nicht bemerkbar zersetzt; in concentrirter Lösung entwickelt es beim Stehen sogleich Trimethylamin, während sich dann im Rückstand Glycol findet:

$$\underbrace{C_{10}H_{15}O_4N}_{\text{Cholin}} = \underbrace{C_6H_9N}_{\text{Trimethylamin}} + \underbrace{C_4H_6O_4}_{\text{Glycol}}$$

Doch entstehen hierbei zugleich noch einige andere wohl secundäre Zersetzungsproducte.

Beim Erhitzen von Chlorwasserstoff-Cholin mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor bildet sich unter Abscheidung von Wasser Trimethyljodäthylammoniumjodid, $C_{10}H_{13}NJ_2$, oder $(C_2H_3)_3(C_4H_4J)NJ$; die Lösung dieses Jodids giebt mit Silberoxyd behandelt nicht wieder Cholin, sondern Trimethylvinylammoniumoxydhydrat, $C_{10}H_{13}O_2N$, oder $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_3\,(C_4H_3)\\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ O_2\end{matrix}$.

Beim Zusammenreiben von Chloracetyl mit salzsaurem Cholin bildet sich eine flüssige Masse, aus deren wässeriger Lösung Goldchlorid ein Doppelsalz von Chlorwasserstoff-Acetyl-Cholin mit Goldchlorid krystallinisch fällt, die Zusammensetzung ist: $C_{10}H_{12}(C_4H_3O_2)O_2N \,.\, HCl \,.\, AuCl_3$.

Das Cholin ist eine starke Base; das kohlensaure Salz ist amorph, leicht zerfliesslich und reagirt stark alkalisch; die wässerige Lösung wird durch Weingeist nicht gefällt.

Das schwefelsaure Cholin ist amorph, in Wasser und verdünntem Weingeist leicht, in absolutem Alkohol wenig löslich.

Chlorwasserstoff-Cholin, $C_{10}H_{13}O_2N \,.\, HCl$, krystallisirt in feinen Nadeln, die sehr zerfliesslich sind und sich leicht in siedendem absolutem Alkohol lösen, aus welcher Lösung sie beim Erkalten krystallisiren; das Salz scheidet sich auf Zusatz von Aether wieder krystallisirt ab, bei Gegenwart von selbst nur wenig Wasser aber wegen seiner leichten Zerfliesslichkeit als ölige Flüssigkeit.

Chlorwasserstoff-Cholin-Platinchlorid, $C_{10}H_{13}O_2N \,.\, HCl \,.\, PtCl_2$. Das Doppelsalz scheidet sich, wie oben angegeben, leicht aus der Lösung des salzsauren Cholins in Alkohol auf Zusatz von Platinchlorid in gelben Flocken ab; durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird es in orangegelben Prismen oder in tafelförmigen oder blätterigen Krystallen erhalten, die dem rhombischen System angehören und kein

Digitized by Google

Krystallwasser enthalten. Das Salz ist in Weingeist oder Aether unlöslich; beim Eindampfen der wässerigen Lösung zersetzt es sich zuweilen unter Bildung von etwas Trimethylamin.

Chlorwasserstoff-Cholin-Goldchlorid, $C_{10}H_{13}O_2N \,.\, HCl + AuCl_3$. Aus einer mässig verdünnten Lösung von Cholin in Salzsäure scheidet sich auf Zusatz von Goldchlorid das Doppelsalz in gelben mikroskopischen Nadeln ab, welche sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser lösen, aber in Alkohol unlöslich sind. Aus der heissen wässerigen Lösung scheidet sich das Salz in langen säulenförmigen Krystallen ab.

Lecithin.

Ein wie es scheint im Thierkörper sehr verbreiteter Körper, von Gobley [1]) im unreinen Zustande erhalten, von Diakonow rein dargestellt, von ihm und von Strecker genauer untersucht. Empirische Zusammensetzung nach Strecker: $C_{84}H_{84}NPO_{18}$ (vergl. unten); es ist eine Verbindung der in der Galle enthaltenen Base, des Cholins, $C_{10}H_{15}NO_4$, mit einer Glycerinphosphorsäure ($C_6H_7O_5 \,.\, PO_5$), in welcher 2 Aeq. Wasserstoff durch die Radicale der Oelsäure und Palmitinsäure ersetzt sind $\left(C_6H_5 \,.\, \begin{Bmatrix} C_{36}H_{33}O_2 \\ C_{32}H_{31}O_2 \end{Bmatrix} O_5 + PO_5 = C_{74}H_{69}O_9 + PO_5\right)$.

Lecithin findet sich reichlich im Gehirn, in der Nervensubstanz verschiedener Thiere, in den Eiern und der Milch von Karpfen, Häringen, im Hühnereigelb; es kommt auch in den Blutkörperchen und in der Galle verschiedener Thiere und im Fett der Weinbergschnecke vor; es ist meistens begleitet von Cholesterin, Oleïn und Palmitin oder den entsprechenden Fettsäuren.

Lecithin ist ein undeutlich krystallinischer, ähnlich dem Wachs aussehender Körper; im unreinen Zustande war es früher als weiche, schmelzartige Masse erhalten; es löst sich in Weingeist wie in Aether schon in der Kälte, reichlicher beim Erhitzen. In Wasser quillt es wie Stärkekleister auf ohne sich zu lösen, und bildet beim Schütteln mit Wasser eine Emulsion.

Zur Darstellung von Lecithin wird Eigelb zur Abscheidung von Fett zuerst mit Aether behandelt, wobei sich jedoch neben Cholesterin auch schon reichlich Lecithin löst; der Rückstand wird dann mit Alkohol erwärmt; beim starken Abkühlen scheidet sich aus dem Filtrat Lecithin ab, welches durch Abwaschen mit kaltem Alkohol und Aether gereinigt wird.

Leichter wird Lecithin aus Eidotter durch Ausziehen mit Aetherweingeist dargestellt; nachdem aus dem Filtrat durch gelindes Erwärmen der

[1]) Gobley: Literatur siehe bei Cerebrin. Kodweiss: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 59, S. 261. Diakonow: Centralblatt f. d. medicin. Wissenschaften 1869, S. 673; 1868, S. 97; Chem. Centralblatt 1867, S. 816; 1868, S. 169. Strecker: Zeitschr. f. Chemie 1868, S. 437.

Digitized by Google

Aether verdampft ist, wird Alkohol zugesetzt, wobei sich Fette ausscheiden, worauf das Filtrat mit Platinchlorid oder mit Chlorcadmium in alkoholischer Lösung gefällt wird. Der Niederschlag wird mit Weingeist abgewaschen, dann in Weingeist vertheilt, und durch Schwefelwasserstoff zersetzt; aus dem Filtrat krystallisirt beim Verdunsten salzsaures Lecithin. Durch Schütteln der weingeistigen Lösung mit Silberoxyd wird die Salzsäure abgeschieden, Schwefelwasserstoff fällt aus dem Filtrat das gelöste Silber, worauf beim Abdampfen Lecithin bleibt.

Dieser Körper ist leicht zersetzbar; er verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren besonders bei Gegenwart von Weingeist, zerfällt das Lecithin leicht in Cholin, Glycerinphosphorsäure, Oelsäure und Palmitinsäure.

Lecithin verbindet sich mit Säuren wie mit Basen zu salzartigen Verbindungen, und geht auch mit Salzen Verbindungen ein; das durch Fällen erhaltene Platindoppelsalz: $C_{84}H_{82}NPO_{16} . HCl + PtCl_2$ ist ein gelbliches, in Wasser und Weingeist unlösliches, in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht lösliches Pulver.

Es erscheint sehr wahrscheinlich, dass in der im Lecithin enthaltenen Glycerinphosphorsäure der Wasserstoff auch durch andere Radicale als die der Oelsäure und Palmitinsäure ersetzt werden kann; ein aus Kuhhirn dargestelltes Lecithin entspricht der Formel: $C_{88}H_{90}NPO_{18} + HO$; es giebt beim Kochen mit Barytwasser stearinsaures Salz; es enthält daher Glycerinphosphorsäure, in welcher 2 At. Stearyl an die Stelle von 2 At. Wasserstoff eingetreten sind: $C_6H_5(C_{36}H_{35}O_2)_2O_5 + PO_5 + C_{10}H_{15}NO_4 + HO$.

Oleophosphorsäure von Fremy[1]) aus Gehirn dargestellt, soll sich nach ihm auch in den Muskeln der Wirbelthiere, in den Eiern der Knorpelfische und überhaupt sehr verbreitet im Thierkörper finden; beim Zersetzen durch Kochen mit Säuren und Alkalien giebt es Oelsäure, Phosphorsäure und Glycerin. Diese Oleophosphorsäure ist wohl nur unreines Lecithin oder ein Zersetzungsproduct des Lecithins.

Protagon

nennt Liebreich[2]) eine von ihm aus Gehirn (von Menschen und verschiedenen Thieren) abgeschiedene Substanz, deren Zusammensetzung $C_{232}H_{241}N_4PO_{44}$ ist; diese Substanz findet sich auch in den Blutkörperchen, im Mais, im Kleber von Erbsen und Weizen.

Das Protagon bleibt beim Verdampfen der alkoholischen Lösung unter der Luftpumpe als farbloses, leichtes, lockeres Pulver zurück, welches

[1]) Fremy: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 40, S. 79. Annales de chim. et de phys. [3] Bd. 2, S. 474. Valenciennes u. Fremy: Ebendas. Bd. 50, S. 172. — [2]) Liebreich: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 134, S. 29. Hoppe-Seyler: Jahresber. 1866, S. 698 u. 744. Baeyer u. Liebreich: Chem. Centralbl. 1867, S. 409.

Digitized by Google

in Wasser sehr stark aufquillt, und auf Zusatz von grösseren Mengen Wasser sich zu einer opalisirenden Flüssigkeit löst; es löst sich in Alkohol und Aether in der Kälte schwierig, leichter beim Erhitzen; in Eisessig löst es sich zu einer klaren Flüssigkeit.

Zur Darstellung von Protagon wird zerriebenes Gehirn einige Mal mit Wasser und Aether geschüttelt, um die in Wasser und Aether löslichen Bestandtheile zu entfernen; das Gehirn wird dann mit 85procentigem Weingeist bei 45° digerirt und das Filtrat auf 0° abgekühlt, der hier sich bildende Niederschlag ist Protagon, dem durch Auswaschen mit Aether das beigemengte Cholesterin entzogen wird. Durch Auflösen in Spiritus bei 45° und langsames Abkühlen wird das Protagon krystallisirt erhalten.

Das Protagon wird unter 100° zersetzt; beim Erhitzen mit Alkohol fängt die Zersetzung schon bei 55° bis 60° an; beim Kochen mit Barytwasser bildet sich Glycerinphosphorsäure, Stearinsäure und Cholin; beim Kochen mit Säure soll sich neben diesen Producten Zucker von den Eigenschaften der Glucose bilden.

Allen diesen Eigenschaften nach ist das Protagon wohl nur ein Gemenge von Lecithin mit Cerebrin.

Digitized by Google

Harn und Harnbestandtheile.

Das in den Harncanälchen der Nieren abgeschiedene Secret, der Harn oder Urin, ist bei verschiedenen Thierclassen qualitativ und quantitativ sehr verschieden, wechselt selbst bei dem gleichen Thier in weiten Gränzen nach verschiedenen Umständen, nach Geschlecht, Alter, Nahrung Gesundheitszustand und anderen Verhältnissen.

Der Harn des Menschen, eine Flüssigkeit von 1,005 bis 1,030 und höherem specifischen Gewicht, enthält im normalen Zustande besonders: Harnsäure, Hippursäure, Oxalsäure, Oxalursäure, eine der Palmitinsäure ähnliche Fettsäure, Phenol oder ähnliche Körper, Harnstoff, Extractivstoffe, Kreatin, Kreatinin, Xanthin, Sarkin (?), Indican (nach Schunck) Farbstoff, Schleim und Aschenbestandtheile, darunter Phosphorsäure Schwefelsäure, Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Ammoniak, Chlorkalium und Chlornatrium, nebst Spuren Eisen und Kieselsäure. In 1000 Thln. Harn sind sehr wechselnde Mengen, 10 bis über 60 Thle. feste Substanzen enthalten. Die hauptsächlichen Bestandtheile des Harns sind Harnsäure, Harnstoff, Extractivstoffe, Farbstoff und Aschenbestandtheile. Als abnorme Bestandtheile finden sich im Menschenharn zuweilen Albumin, Glucose, Gallenfarbstoff und Gallensäuren, eigenthümliche Harnfarbstoffe, Eiter, Blut, Hämatin, grössere Mengen von oxalsaurem Kalk und Cystin.

Der Harn der Fleischfresser enthält im Ganzen ähnliche Bestandtheile wie der Menschenharn. Der Harn von Schlangen und Vögeln ist reich an Harnsäure, enthält aber wenig Harnstoff. Im Hundeharn findet sich statt Harnsäure die Kynurensäure.

Der Harn der Pflanzenfresser enthält hauptsächlich Hippursäure, zuweilen durch Umsetzung derselben Benzoësäure. Im Kuhharn sind auch Damolsäure, Damalursäure und Taurylsäure enthalten.

Die meisten der Verbindungen, welche sich im Harn finden, Hippursäure, Harnstoff, Kreatin, Kreatinin u. s. w., Indican und andere Körper, sind schon früher eingehend besprochen; es sind daher hier noch anzuführen: die Harnsäure und ihre Zersetzungsproducte, Kynurensäure, Damolsäure, Damalursäure und Taurylsäure, Harnfarbstoffe und Cystin.

Digitized by Google

Harnsäure und ihre Zersetzungsprocesse.

Harnsäure.

Urinsäure. Blasensteinsäure. Eine stickstoffhaltende Säure, welche im Thierkörper vorkommt; sie findet sich in grösserer Menge besonders im Harn der Menschen und mancher Thiere, besonders der Fleischfresser, seltener im Harn der Pflanzenfresser vor; sie ist in reichlicher Menge im Harn der Vögel (daher auch im Guano) enthalten, sowie in den Excrementen der Schlangen, der Schmetterlinge, Raupen und einiger Helixarten. Harnsäure findet sich im Blute, der Milz, der Lunge und Leber, und auch im Pancreas und Gehirn des Menschen. Sie bildet ferner einen Bestandtheil der Gichtknoten, vieler Harnconcretionen und Harnsedimente des Menschen. Die Säure findet sich im Thierkörper, sowie in den Concretionen oder in den Excrementen zum Theil frei, zum Theil an Alkalien oder an Erdalkalien gebunden.

Die Harnsäure ward von Scheele entdeckt und zuerst in einigen Blasensteinen, später im menschlichen Urin nachgewiesen. Ihre Zusammensetzung, durch die Untersuchungen von Liebig und von Mitscherlich festgestellt, ist $= C_{10}H_4N_4O_6$. Die epochemachende Untersuchung dieser Säure von Liebig [1]) und Wöhler machte uns mit einer Reihe Zersetzungsproducten derselben bekannt, und stellte die empirische Formel zu $C_{10}H_4N_4O_6$ fest; nach den Umsetzungsproducten ward dann die Säure als eine Verbindung von Harnstoff ($C_2H_4N_2O_2$) mit der hypothetischen Urilsäure ($C_8N_2O_4$) angesehen.

Rochleder betrachtet Harnsäure als ein Ammoniak, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch den Körper $N.(C_2N)_2 . C_6H_2O_6$ vertreten ist; die Harnsäure ist dann $N\begin{cases}H_2\\N . (C_2N)_2 . C_6H_2O_6.\end{cases}$

Nach der neuesten Untersuchung von Strecker [2]) ist die Harnsäure, analog der Hippursäure, eine Verbindung von Glycocoll $C_4H_5NO_4$, welches mit $C_8N_3O_3$ unter Austritt von 1 Atom Wasser verbunden ist.

Die reine Harnsäure ist ein weisses, krystallinisches, perlmutterglänzendes Pulver; sie ist geschmack- und geruchlos, sie löst sich in 15000 kalten oder 1400 kochendem Wasser, diese Lösung reagirt sauer; in Alkohol und Aether ist die Säure unlöslich. Aus Harn durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden, bilden sich oft grössere Prismen von wasserhaltender Säure $C_{10}H_4N_4O_6 + 4HO$.

---

[1]) Liebig u. Wöhler: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 26, S. 241. Bensch: Ebendas. Bd. 54, S. 189. Allan u. Bensch: Ebendas. Bd. 65, S. 181. Heintz: Ebendas. Bd. 55, S. 62. Schiff: Ebendas. Bd. 111, S. 368. Scherer: Ebendas. Bd. 107, S. 314. Müller: Ebendas. Bd. 103, S. 131. Cloëtta: Ebendas. Bd. 99, S. 289. Vogel u. Reischauer: Berlin. N. Repert. Bd. 6, S. 357. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 146, S. 142.

Zur Darstellung von Harnsäure werden Harnsteine oder Hühnerkoth, am besten Schlangenexcremente, welche hauptsächlich aus harnsaurem Ammoniak bestehen, mit verdünnter Kalilauge erhitzt, so lange sich noch Ammoniak entwickelt; das Filtrat wird darauf mit Kohlensäure gesättigt und das abgeschiedene saure harnsaure Kali nach dem Auswaschen mit Wasser in siedende verdünnte Salzsäure eingetragen, worauf sich reine Harnsäure abscheidet [1]).

Um aus Peruguano Harnsäure darzustellen, erhitzt man Schwefelsäurehydrat im Wasserbad, setzt allmählich das gleiche Gewicht getrockneten Guano zu und erwärmt, so lange sich Kohlensäure und Salzsäure entwickeln; wenn dann allmählich 12 Thle. Wasser zugesetzt werden, so scheidet sich unreine Harnsäure ab, die nach dem Auswaschen in verdünnter Natronlauge gelöst und darauf mit Salzsäure gefällt wird; durch Auflösen in Schwefelsäure und Fällen mit Wasser, das aber nicht im Ueberschuss zugesetzt werden darf, wird die Harnsäure gereinigt [2]).

Aus Taubenexcrementen kann Harnsäure erhalten werden durch Kochen mit Borax und Wasser (100 Thle. Taubenkoth, 18 Borax und 2000 Wasser); das Filtrat wird mit Salmiak (14 Thln.) erhitzt, worauf sich harnsaures Ammoniak abscheidet, das durch Lösen in Kalilauge, Fällen mit Kohlensäure und Zersetzen durch Salzsäure gereinigt wird [3]).

Um Harnsäure zu entfärben, wird sie in alkalischer Lösung mit etwas mangansaurem Kali erhitzt und durch Salzsäure gefällt [4]).

Oder man versetzt sie mit Natriumamalgam bis zur Lösung; aus dem Filtrat scheidet sich nach dem Uebersättigen mit Salzsäure krystallisirte Harnsäure ab [5]).

Bei der trocknen Destillation zerfällt die Harnsäure, es bilden sich kohlensaures Ammoniak, Cyanammonium und freie Blausäure, Harnstoff und Cyanursäure. Beim Erhitzen an der Luft verkohlt Harnsäure.

Ozon zersetzt Harnsäure, bei Gegenwart von Wasser bildet sich Harnstoff, Allantoïn und Kohlensäure; bei Gegenwart von wässerigem Alkali entsteht Harnstoff, Kohlensäure und Oxalsäure. Beim längeren Erhitzen mit Wasser auf 150^0 bilden sich neben harnsaurem Ammoniak Kohlensäure und geringe Mengen fremder Substanzen.

Salpetersäure zersetzt die Harnsäure leicht und bildet, je nach Concentration und Temperatur, eine Reihe verschiedener Producte. Wird Harnsäure bei gewöhnlicher Temperatur in starke Salpetersäure eingetragen, so findet rasch Zersetzung unter Wärmeentwickelung statt; es bildet sich unter Entwickelung von Kohlensäure Alloxan und Harnstoff, welcher letztere dann durch Einwirkung der salpetrigen Säure leicht weiter in Kohlensäure und Stickstoff zerfällt. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure zerfällt die Harnsäure unter Entwickelung von

[1]) Bensch: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 54, S. 189; Bd. 65, S. 181. — [2]) Löwe: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 96, S. 408. — [3]) Arppe: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 87, S. 237. — [4]) Gössmann: Ebendas. Bd. 99, S. 374. — [5]) Rochleder: Chem. Centralblatt 1865, S. 308.

Digitized by Google

Kohlensäure und Stickstoff in Harnstoff, Ammoniumnitrat und Alloxantin, welches letztere bei weiterer Einwirkung der Säure in Parabansäure und Alloxan übergeht.

Heisse concentrirte Salpetersäure liefert nur Parabansäure, kein Alloxan.

Wird Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure erwärmt und die Lösung sodann zur Trockne verdampft, so bleibt ein amorpher röthlicher Rückstand, der durch wenig Ammoniak sich schön purpurroth (Murexidreaction), und mit etwas kaustischem Kali versetzt sich purpurblau färbt.

Mit Bleihyperoxyd und Wasser gekocht zerfällt die Harnsäure in Harnstoff, Allantoïn und Oxalsäure, und als Zersetzungsproduct der letzteren tritt bei Ueberschuss von Bleihyperoxyd auch Kohlensäure auf (Liebig und Wöhler).

Mit Braunstein [1]) und Wasser gekocht zerfällt Harnsäure in Allantoïn und Oxalsäure; beim Erhitzen mit Braunstein und wässeriger Schwefelsäure bildet sich Parabansäure. Beim Kochen mit übermangansaurem Kali [2]) entsteht Harnstoff, Oxalsäure und Kohlensäure; bei langsamem Zusatz von kaltem Permanganat bildet sich auch Allantoïn und ein saurer Körper, vielleicht Lantanursäure.

Beim Kochen mit Ferridcyankalium [3]) in alkalischer Lösung wird neben Kohlensäure Allantoïn gebildet, welches zum Theil weiter in Lantanursäure und Harnstoff übergeht.

Als letztes Product der vollständigen Oxydation von Harnsäure erscheinen Ammoniak (oder Harnstoff), Oxalsäure und Kohlensäure:

$$\underbrace{C_{10}H_4N_4O_6}_{\text{Harnsäure}} + 4\,O + 10\,HO = \underbrace{C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsäure}} + 6\,CO_2 + 4\,NH_3$$

oder

$$\underbrace{C_{10}H_4N_4O_6}_{\text{Harnsäure}} + 6\,O + 8\,HO = 10\,CO_2 + 4\,NH_3$$

Harnsäure löst sich in Schwefelsäurehydrat; beim Erhitzen zersetzt sich die Lösung unter Entwickelung von Kohlensäure, schwefliger Säure und Bildung von Ammoniaksalzen; bei längerem Erhitzen der Masse auf 110° bis 130° scheiden sich nach Zusatz von Wasser und längerem Stehen amorphe und krystallinische Substanzen ab; das Filtrat enthält Hydurilsäure, einen huminartigen Körper, das dem Xanthin ähnliche Pseudoxanthin $C_{10}H_4N_4O_4$ (welches weder mit Salzsäure, noch mit Schwefelsäure krystallinische Verbindungen giebt), Ammoniak und Glycocoll [4]).

Chlor wirkt auf wässerige Harnsäure zersetzend ein; es bildet sich Salzsäure und Chlorammonium neben Alloxantin oder Alloxan, Parabansäure und Allantursäure. Wässeriges Brom wirkt ähnlich; nach Hardy [5])

---

[1]) Wheeler: Zeitschr. f Chem. 1866, S. 746. — [2]) Neubauer: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 99, S. 217. — [3]) Schlieper: Ebendas. Bd. 67, S. 216. — [4]) Schultzen und Filehne: Ber. deutsch. Ges. 1868. S. 150. — [5]) Annal. de chim. et de phys. [4] Bd. 2, S. 372. Vgl. Blomstrand: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 123, S. 251.

bilden sich in der Kälte neben Bromwasserstoff Harnstoff und Alloxan, in der Wärme Bromammonium, Oxalsäure und Parabansäure.

Bei Einwirkung von alkalischer bromhaltender Lösung von unterchloriger Säure auf Harnsäure zeigt sich vorübergehend eine intensiv rothe Färbung [1]).

Bei Einwirkung von wässeriger chloriger Säure bildet sich Chloralursäure $C_{14}H_{11}ClN_6O_{11}$, welche in weissen perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, die sich ziemlich leicht in siedendem Alkohol lösen und die kohlensauren Alkalien neutralisiren; das Barytsalz ist in kochendem Wasser löslich; Blei- und Silbersalz sind unlöslich. Bei Einwirkung überschüssiger chloriger Säure auf Harnsäure entstehen auch noch weitere chlorhaltende Körper [2]). Durch wässeriges Jod wird Harnsäure beim Kochen zersetzt.

Concentrirte Salzsäure wirkt auch beim längeren Kochen in offenen Gefässen nicht zersetzend ein. Beim Erhitzen von trockner Harnsäure mit kalt gesättigter Jodwasserstoffsäure oder Chlorwasserstoffsäure in zugeschmolzenem Glasrohr auf 160⁰ bis 170⁰ zersetzt sich die Harnsäure unter Aufnahme der Elemente des Wassers und es bildet sich Ammoniumsalz, Glycocoll und freie Kohlensäure (Strecker):

$$\underbrace{C_{10}H_4N_4O_6}_{\text{Harnsäure}} + 10\,HO = \underbrace{C_4H_5NO_4}_{\text{Glycocoll}} + 3\,C_2O_4 + 3\,NH_3$$

Harnsäure reducirt Goldlösung, und bei Zusatz von wässerigem kohlensauren Natron auch kohlensaures Silber schon in der Kälte; aus alkalischer Kupferlösung fällt sie beim Erhitzen damit Kupferoxydul.

Kochende Kalilauge wirkt nur langsam zersetzend ein; es bildet sich hierbei unter Ammoniakentwickelung etwas Oxalat; bei längerer Einwirkung in der Kälte bildet sich Uroxansäure, Harnstoff, Lantanursäure, Oxalsäure, Ameisensäure und andere Producte [3]).

Durch Natriumamalgam mit viel Quecksilber wird Harnsäure meist in Sarkin und Xanthin verwandelt [4]).

Im Thierkörper geht Harnsäure hauptsächlich in Harnstoff und Kohlensäure über, zuweilen bildet sich auch Oxalsäure [5]).

Harnsäure löst sich in Schwefelsäurehydrat beim Erwärmen auf 100⁰ auf; beim Erkalten der gesättigten Lösung scheidet sich schwefelsaure Harnsäure [6]) in grossen durchsichtigen Krystallen ab, welche verschiedene Zusammensetzung zeigen; sie enthalten auf 1 At. $C_{10}H_4N_4O_6$, $2\,H_2S_2O_8$; zuweilen $3\,H_2S_2O_8$ oder $4\,H_2S_2O_8$; die Krystalle werden an der Luft durch Anziehen von Feuchtigkeit undurchsichtig; auf Zusatz von viel Wasser scheidet sich alle Harnsäure ab. Die Krystalle schmelzen beim Erhitzen;

---

1) Dietrich: Chem. Centralbl. 1866, S. 286. — 2) Schiel: Ebendas. Bd. 112, S. 78. — 3) Städeler: Ebendas. Bd. 78, S. 287. — 4) Strecker: Ebendas. Bd. 131, S. 121. Vgl. Rochleder u. Hlasiwetz: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 93, S. 96. — 5) Neubauer: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 99, S. 206. Zabelin: Ebds. Suppl. Bd. 2, S. 326. — 6) Fritzsche: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 14, S. 243. Dessaignes: Jahresber. 1854, S. 469. Löwe: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 97, S. 108.

Digitized by Google

bei höherer Temperatur tritt Zersetzung der Harnsäure unter Entwickelung von schwefliger Säure ein.

Harnsäure ist eine zweibasische sehr schwache Säure; sie bildet neutrale Salze: $2\,MO\,.\,C_{10}H_2N_4O_4$, und saure Salze: $MO\,.\,C_{10}H_3N_4O_5$. Die Säure verbindet sich nur mit den freien Basen. Von den neutralen harnsauren Salzen sind nur die der Alkalien und Erdalkalien in Wasser löslich; sie werden schon durch Kohlensäure in saure Salze verwandelt.

Neutrales harnsaures Kali, $2\,KO\,.\,C_{10}H_2N_4O_4$, wird durch Sättigen von reiner verdünnter Kalilauge mit Harnsäure und Abdampfen der Lösung bei Abschluss der Luft erhalten. Das Salz scheidet sich in feinen Krystallnadeln oder als Krystallmehl ab; es löst sich in etwa 40 Thln. kaltem Wasser, die Lösung reagirt stark alkalisch, in Alkohol ist es sehr wenig löslich und in Aether unlöslich; beim Kochen mit Wasser wird es zersetzt in saures Salz und freies Kali.

Saures harnsaures Kali, $KO\,.\,C_{10}H_3N_4O_5$, scheidet sich bei Zersetzung des gelösten neutralen Salzes als körnige Masse ab und bleibt nach dem Abwaschen mit Wasser und Trocknen als weisse, körnige oder zusammengebackene Masse zurück. Das Salz löst sich in 800 Thln. kaltem und 75 Thln. kochendem Wasser, die Lösung ist neutral; das Salz löst sich nicht in Weingeist oder Aether.

Vierfachharnsaures Kali, $KO\,.\,2\,C_{10}H_4N_4O_6$, scheidet sich aus einer Lösung von Harnsäure in Kalilauge ab, wenn diese mit Essigsäure oder Phosphorsäure schwach angesäuert wird. Manche Harnsedimente enthalten ein vierfachsaures Salz, in welchem das Kali zum Theil durch Natron oder Ammoniumoxyd ersetzt ist [1]).

Neutrales harnsaures Natron, $2\,NaO\,.\,C_{10}H_2N_4O_4 + 2\,HO$, wird wie das Kalisalz dargestellt; es bildet ein weisses, hartes Pulver, welches bei 140^0 2 At. Wasser verliert. Das Salz löst sich in 62 Thln. kaltem Wasser.

Das saure Natronsalz, $NaO\,.\,C_{10}H_3N_4O_5$, wie das entsprechende Kalisalz dargestellt, ist ein weisses, leichtes Pulver, welches in 1150 Thln. kaltem und 124 Thln. kochendem Wasser sich löst; es verliert nach dem Trocknen bei 100^0 bis 170^0 noch 1 Atom Wasser.

Dieses Salz ist ein Bestandtheil der Harnsedimente von Fieberkranken, und findet sich in manchen gichtischen Concretionen.

Saures harnsaures Ammoniumoxyd, $NH_4O\,.\,C_{10}H_3N_4O_5$, findet sich in geringerer Menge in manchen Harnsedimenten und bildet einen Hauptbestandtheil der Vögel- und Schlangenexcremente. Das Salz wird durch Erhitzen von in Wasser vertheilter Harnsäure mit Ammoniak dargestellt, sowie durch Einwirkung von Ammoniakgas auf befeuchtete Harnsäure; es scheidet sich aus einer Auflösung von Harnsäure in wässerigem Ammoniak nach Zusatz von etwas Salzsäure ab, sowie beim Kochen von

[1]) Bence-Jones: Chem. Centralbl. 1862, S. 872.

Digitized by Google

harnsaurem Kali mit Salmiak oder kohlensaurem Ammoniak. Das weisse Salz ist amorph oder besteht aus mikroskopischen Nadeln; es löst sich bei 15° in etwa 100 Thln. Wasser, etwas leichter bei Siedhitze.

Dieses saure Salz löst sich nur wenig in wässerigem Ammoniak; das neutrale Ammoniaksalz ist für sich nicht bekannt; doch giebt es ausser dem angeführten zweifach-sauren Salze noch zwei etwas mehr Base enthaltende Salze. Aus einer Lösung von Harnsäure in kochendem wässerigen Ammoniak scheidet sich beim Erkalten ein amorphes, in Wasser lösliches Salz ab: $3\,NH_4O\,.\,2\,C_{10}H_2N_4O_4 + HO$, oder $2\,NH_4O\,.\,C_{10}H_2N_4O_4 + NH_4O\,.\,C_{10}H_3N_4O_5$.

Wird die heisse ammoniakalische Lösung von Harnsäure mit Weingeist vermischt, so krystallisirt ein saures Salz: $4\,NH_4O\,.\,3\,C_{10}H_2N_4O_4 + 2\,HO$, oder $2\,NH_4O\,.\,C_{10}H_2N_4O_4 + 2\,(NH_4O\,.\,C_{10}H_3N_4O_5)$, in feinen Nadeln, welche sich leicht in heissem, schwieriger in kaltem Wasser lösen.

Harnsaures Lithion. Das neutrale Salz bildet sich beim Lösen von Harnsäure in wässerigem Lithionhydrat; es ist ein weisses, krystallinisches Salz, welches sich in der Wärme in 60 Thln. Wasser löst und nach dem Erkalten auch gelöst bleibt.

Das saure Salz, $LiO\,.\,C_{10}H_3N_4O_5$, bildet sich immer beim Kochen von kohlensaurem Lithion mit Harnsäure und Wasser. Es ist ein weisses, geschmackloses Salz, welches sich in 360 Thln. kaltem und 39 Thln. kochendem Wasser löst; die wässerige Lösung wird durch Kohlensäure zersetzt, während andererseits sich Harnsäure in Wasser, welches kohlensaures Lithion enthält, löst. Die lithionhaltenden Mineralwässer werden daher zur Auflösung von Harnsäure-Concretionen empfohlen.

Der neutrale harnsaure Baryt, $2\,BaO\,.\,C_{10}H_2N_4O_4 + 2\,HO$, bildet sich beim Kochen von Barytwasser mit Harnsäure, sowie durch Fällen des Kalisalzes mit Chlorbarium. Es ist ein weisses, körniges Salz, in nahe 8000 Thln. kaltem und 2700 Thln. kochendem Wasser löslich. Es verliert sein Krystallwasser vollständig erst bei 170°.

Saures Barytsalz, $BaO\,.\,C_{10}H_3N_4O_5 + HO$, ein weisses, amorphes Pulver, wird durch Zersetzung des Kalisalzes mit Chlorbarium, wie durch Kochen von Harnsäure mit kohlensaurem Baryt erhalten.

Neutraler harnsaurer Strontian, $2\,SrO\,.\,C_{10}H_2N_4O_4 + 4\,HO$, und das saure Salz, $SrO\,.\,C_{10}H_3N_4O_5 + 3\,HO$, werden wie die Barytsalze dargestellt und sind diesen ähnlich.

Harnsaurer Kalk, $2\,CaO\,.\,C_{10}H_2N_4O_4$, bildet sich beim Kochen von harnsaurem Kali mit Chlorcalcium. Ein weisses, amorphes Pulver, das sich in 1500 Thln. kaltem und 1440 Thln. kochendem Wasser löst.

Saures Salz, $CaO\,.\,C_{10}H_3N_4O_5 + 2\,HO$, wird durch Kochen von überschüssiger Harnsäure mit Kalk und Wasser dargestellt. Es ist ein krystallinisches Pulver, welches sich in 600 Thln. kaltem und 280 Thln. siedendem Wasser löst.

Digitized by Google

Dieses Salz findet sich häufig in Gichtknoten, wie auch in Harnsteinen und in geringer Menge auch in Harnsedimenten.

Harnsaure Magnesia. Das saure Salz, $MgO . C_{10}H_3N_4O_5 + 6 HO$, bildet sich beim Kochen von Harnsäure mit kohlensaurer Magnesia und Wasser, oder beim Versetzen einer Lösung von saurem Kalisalz mit schwefelsaurer Magnesia; aus letzterer Lösung krystallisirt es beim Erkalten in Nadeln, welche bei 170° alles Wasser verlieren; es löst sich schwer in kaltem (3700 Thln.), viel leichter in (160 Thln.) kochendem Wasser.

Harnsaures Bleioxyd. Neutrales Salz, $2 PbO . C_{10}H_2N_4O_4$, wird durch Fällen einer kochenden Lösung von Bleinitrat mit neutralem Kalisalz als weisser, schwerer, körniger Niederschlag erhalten.

Das saure Salz, $PbO . C_{10}H_3N_4O_5 + HO$, wird durch Kochen von saurem Kalisalz mit überschüssigem Bleizucker erhalten. Beide Bleisalze sind in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich.

Harnsaures Aethyloxyd [1]). Beim Erhitzen von neutralem harnsaurem Blei mit überschüssigem Jodäthyl auf 100° bis 120° bildet sich Biäthylharnsäure neben Triäthylharnsäure; durch Behandlung mit kaltem Aetherweingeist löst sich die letztere, während Biäthylharnsäure zurückbleibt.

Biäthylharnsäure, $C_{10}H_2(C_4H_5)_2N_4O_6$, krystallisirt aus der wässerigen Lösung in weissen Nadeln, die sich in Wasser oder Weingeist lösen, in Aether unlöslich sind. Die Verbindung sublimirt etwas schwieriger als Triäthylharnsäure, sie löst sich in kalter verdünnter Kalilauge, aus welcher Lösung sie durch Salzsäure amorph gefällt wird. Sie zersetzt sich beim Kochen mit Salzsäure.

Triäthylharnsäure, $C_{10}H(C_4H_5)_3N_4O_6$, eine in weissen langen Nadeln krystallisirende Verbindung, die in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich ist, beim Erhitzen schmilzt und leicht sublimirt.

Die Säure löst sich in kalter verdünnter Kalilauge und scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure wieder ab.

Alloxan.

Mesoxalharnstoff nach Baeyer. Dieser Körper ward unrein von Brugnatelli als erythrische Säure erhalten, von Liebig [2]) und Wöhler zuerst rein dargestellt. Zusammensetzung: $C_8H_2N_2O_8$. Alloxan fand sich im Schleim, der bei Darmcatarrh abging (Liebig). Es bildet sich aus Harnsäure bei Einwirkung von Salpetersäure oder von chlorsaurem Kali und Salzsäure.

Das in der Wärme getrocknete Alloxan ist braunroth, im reinen Zustande wahrscheinlich weiss; es löst sich leicht in Wasser oder Wein-

---

[1]) Drygin: Jahresber. 1864, S. 629. — [2]) Liebig u. Wöhler: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 26, S. 256. Liebig: Ebendas. Bd. 121, S. 80. Schlieper: Ebendas. Bd. 55, S. 253. Gregory: Ebendas. Bd. 33, S. 335.

Digitized by Google

geist, die Lösung ist farblos, sie schmeckt stechend, dann süsslich und reagirt sauer, sie färbt die Haut roth und ertheilt ihr einen eigenthümlichen, ekelerregenden Geruch. Aus einer warm gesättigten wässerigen Lösung krystallisirt es beim Erkalten in grossen wasserhellen Rhombenoctaëdern: $C_8 H_2 N_2 O_8 + 8 HO$, die an warmer Luft stark verwittern und bei 100° 6 At. Wasser verlieren. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung in der Wärme bilden sich grosse, glänzende, schiefe rhombische Säulen: $C_8 H_2 N_2 O_8 + 2 HO$, welche luftbeständig sind und erst bei 150° im Wasserstoffstrom das Krystallwasser verlieren, sich aber dabei braun färben.

Zur Darstellung von Alloxan wird Harnsäure in Salpetersäure von 1,41 specif. Gewicht allmählich unter Abkühlung eingetragen; so dass die Temperatur nicht über 30° bis 35° steigt; die Harnsäure löst sich unter Aufbrausen und Wärmeentwickelung. Sobald die Flüssigkeit gesättigt ist, scheiden sich Krystalle von Alloxan ab, die durch einen mit Asbest oder Glaspulver verstopften Trichter abfiltrirt werden. Die Mutterlauge wird mit neuen Mengen Harnsäure versetzt, wobei dann weniger starke Wärmeentwickelung stattfindet und sich neue Mengen Alloxan abscheiden. Die Krystalle werden, nach dem Trocknen auf einem Ziegelsteine, mit $^1/_2$ Thl. Wasser auf 60° bis 80° erwärmt und die Lösung filtrirt; beim Erkalten krystallisirt Alloxan mit 8 At. Wasser. Der beim Erwärmen mit Wasser gebliebene Rückstand wird sodann mit der Mutterlauge von Neuem erwärmt, worauf das Filtrat noch mehr Alloxankrystalle giebt; endlich giebt die Mutterlauge beim Verdampfen bei 50° noch etwas Alloxan (Gregory. Schlieper).

Um Alloxan aus Harnsäure durch Einwirkung von Chlor zu erhalten, werden 32 Thle. der Säure mit dem doppelten Gewicht mässig starker Salzsäure gemischt, worauf dem Gemenge unter Umrühren ganz allmählich 6 Thle. chlorsaures Kali zugesetzt werden; die Harnsäure löst sich hierbei ohne Entwickelung von Chlor oder Kohlensäure. Nach beendigter Reaction wird die Flüssigkeit mit dem doppelten Volum kalten Wassers versetzt, um die unveränderte Harnsäure abzuscheiden; das Filtrat enthält Alloxan und Harnstoff; durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wird das erstere durch Desoxydation in Alloxantin verwandelt, welches sich mit Schwefel gemengt abscheidet. Der Niederschlag wird in kochendem Wasser gelöst, um das Alloxantin krystallisirt zu erhalten; dasselbe wird dann in 2 Thln. heissem Wasser gelöst und vorsichtig mit Salpetersäure versetzt unter Vermeidung eines Ueberschusses dieser Säure, worauf beim Erkalten Alloxan krystallisirt (Schlieper).

Alloxan ist ein leicht veränderlicher Körper; es verändert sich schon bei längerem Aufbewahren vollständig, indem es sich in Alloxantin und andere Producte umsetzt [1]).

---

[1]) Gregory: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 87, S. 126. Otto: Krit. Zeitschr. Bd. ?, S. 107 u. 256.

Digitized by Google

In wässeriger Lösung des Alloxan bildet sich bei der Elektrolyse Alloxantin und Sauerstoffgas. In der Wärme färbt Alloxan sich schon unter 100^0 röthlich; bei 150^0 braunroth; es erweicht bei 260^0 und verwandelt sich ohne Aenderung des Gewichts oder der Zusammensetzung in ein ziegelrothes Pulver, welches an feuchter Luft oder durch Wassser wieder zu Alloxan wird, und bei Einwirkung von Basen Isoalloxansäure (s. S. 507) giebt. Bei der trocknen Destillation zersetzt Alloxan sich. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es; unter Entwickelung von Kohlensäure entsteht Alloxantin ($C_{16}H_4N_4O_{14}$) und Parabansäure ($C_6H_2N_2O_6$).

Mit verdünnter Salpetersäure zersetzt es sich beim Erhitzen in Kohlensäure und Parabansäure, welche letztere Säure beim weiteren Erhitzen in Kohlensäure und Harnstoff zerfällt. Concentrirte Salpetersäure wirkt dagegen wenig auf Alloxan ein.

Concentrirte Salzsäure zersetzt Alloxan beim Erwärmen unter Entwickelung von Kohlensäure und Bildung von Alloxantin, während oxalsaures Ammoniak in Lösung bleibt. Aehnlich wirkt verdünnte Schwefelsäure; beim anhaltenden Kochen mit sehr verdünnter Säure bildet sich saures hydurilsaures Ammoniak; bei etwas stärkerer Säure entsteht Alloxantin und Dialursäure, welche bei längerem Kochen weiter zersetzt wird.

Beim Kochen von Alloxan mit Wasser und Bleihyperoxyd entsteht Kohlensäure und Harnstoff. Aus der Lösung in wässeriger schwefliger Säure scheidet Alloxan sich beim freiwilligen Verdunsten unverändert ab; beim Verdampfen in der Wärme bildet sich Alloxantin. Durch Erhitzen mit schwefliger Säure unter Zusatz von Ammoniak bildet sich thionursaures Ammoniak.

Zinnchlorür verwandelt das Alloxan in Alloxantin. Aehnliche Zersetzung bewirken Schwefelwasserstoffgas, oder Zink mit Salzsäure, ersteres unter Abscheidung von Schwefel; bei längerer Einwirkung von Zink und Salzsäure oder von Schwefelwasserstoff geht das Alloxantin weiter in Dialursäure über.

Eisen löst sich in wässerigem Alloxan, die Lösung wird auf Zusatz von Alkali blau. Cyankalium verwandelt Alloxan in dialursaures und oxalursaures Kali. Gelöstes Alloxan giebt mit wenig Blausäure und überschüssigem Ammoniak versetzt Kohlensäure und einen Niederschlag von Oxaluramid, durch welche Reaction sich schon eine geringe Menge Alloxan in Lösung nachweisen lässt. Analoge Reactionen zeigen sich wenn statt Ammoniak Aethylamin, Anilin oder Toluidin genommen wird.

Beim Kochen von Bleizuckerlösung unter allmählichem Zusatz von Alloxan bildet sich mesoxalsaures Blei und Harnstoff. Bei überschüssigem Alloxan entsteht Alloxantin und Oxalsäure.

Beim Kochen mit wässerigem Alkali zerfällt Alloxan in Mesoxalsäure und Harnstoff. Beim Kochen mit Baryt- oder Kalkwasser bildet sich alloxansaures Salz, bei überschüssigem Alkali entsteht aber zugleich mesoxalsaures Salz und Harnstoff. Beim Erwärmen mit wässerigem Am-

Digitized by Google

moniak verwandelt sich das Alloxan in mykomelinsaures Ammoniak neben etwas alloxansaurem und mesoxalsaurem Salz. Beim Erhitzen mit Jodäthyl bildet sich Alloxantin und saures Ammoniumoxalat.

Aus einer mit schwefliger Säure gesättigten Lösung von Alloxan setzen sich beim langsamen Verdampfen Krystalle ab, welche Alloxan und schweflige Säure enthalten. Mit den Bisulfiten der Alkalien verbindet sich Alloxan zu krystallisirbaren Doppelverbindungen, welche sich durch Auflösen von Alloxan in den warmen, wässerigen Lösungen der Bisulfite erhalten lässt; sie scheiden sich beim Erkalten der Lösung ab.

Das Kalisalz, $C_8H_2N_2O_8 . KO . HO . S_2O_4 + 2HO$, bildet grosse Krystalle, die sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser lösen.

Das Natronsalz, $C_8H_2N_2O_8 . NaO . HO . S_2O_4 + 3HO$, ist leichter löslich als das Kalisalz. Aehnlich verhält sich das Ammoniumsalz, $C_8H_2N_2O_8 + NH_4O . HO . S_2O_4 + 2HO$ [1]).

Alloxansäure,

entsteht aus Alloxan bei Einwirkung von Basen durch Aufnahme der Elemente des Wassers [2]). Zusammensetzung: $C_8H_4N_2O_{10}$. Die Säure wird dargestellt, indem man warme wässerige Lösung von Alloxan mit nicht überschüssigem Barytwasser versetzt, das abgeschiedene Barytsalz vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und das Filtrat eindampft. Die Säure krystallisirt in weissen luftbeständigen Nadeln, die sehr sauer, hintennach süsslich schmecken und sich leicht in Wasser, in 5 bis 6 Thln. Alkohol, weniger leicht in Aether lösen.

Alloxansäure schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung; mit Wasser gekocht bildet sich unter Kohlensäureentwickelung Leukotursäure und Difluan. Beim Erwärmen mit Salpetersäure giebt sie Parabansäure, beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser Harnstoff neben einem Niederschlag von alloxansaurem und mesoxalsaurem Salz.

Die Alloxansäure ist eine zweibasische Säure; ihre Salze sind neutral: $2MO . C_8H_2N_2O_8$, oder sauer: $MO . HO . C_8H_2N_2O_8$. Die Säure zersetzt die kohlensauren und essigsauren Salze. Die alloxansauren Salze sind krystallisirbar, löslich in Wasser und unlöslich in Weingeist; die neutralen alloxansauren Alkalien und Erdalkalien werden beim Kochen mit Wasser zersetzt.

Neutrales alloxansaures Kali, $2KO . C_8H_2N_2O_8 + 6HO$, scheidet sich aus der wässerigen Lösung auf allmähligen Zusatz von Weingeist in grossen Krystallen ab, die sich leicht in Wasser lösen, in Weingeist und Aether unlöslich sind, und bei 100° nur 5 At. Wasser verlieren.

---

[1]) Wuth: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 108, S. 41. — [2]) Schlieper: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 55, S. 263; Bd. 56, S. 1.

Digitized by Google

Das saure Salz, $KO \,.\, C_8H_3N_2O_9$, ist ein weisses körniges Pulver, welches stark sauer reagirt, in Wasser ziemlich schwer löslich, aber auch in wässerigem Alkohol nicht ganz unlöslich ist.

Das neutrale Natronsalz ist leicht löslich, nicht krystallisirbar.

Alloxansaurer Baryt, $2BaO \,.\, C_8H_2N_2O_8 + HO$, bildet sich aus Alloxan bei Einwirkung von Barytwasser oder von Chlorbarium unter Zusatz von Kalilösung. Es krystallisirt in weissen perlmutterglänzenden Säulen, welche sich wenig in kaltem, leicht in siedendem Wasser lösen. Durch Behandeln mit wenig wässeriger Säure bildet sich saures Barytsalz, $BaO \,.\, C_8H_3N_2O_9 + 2HO$, welches in seideglänzenden Warzen krystallisirt; es ist in Wasser leichter löslich als das neutrale Salz.

Alloxansaurer Kalk, $2CaO \,.\, C_8H_2N_2O_8 + 10HO$, bildet sich auch bei Einwirkung von Chlorcalcium und Ammoniak oder Kali auf wässerige Alloxanlösung; der anfangs gallertartige Niederschlag verwandelt sich allmählich in durchsichtige Krystalle, die sich in Wasser etwas leichter lösen als das Barytsalz.

Das saure Kalksalz, $CaO \,.\, C_8H_3N_2O_9 + 5HO$, wird durch Fällen des sauren Ammoniaksalzes mittelst Chlorcalcium als krystallinisches Pulver erhalten.

Alloxansaures Bleioxyd. Beim Abdampfen einer Lösung von kohlensaurem Blei in wässeriger Alloxansäure krystallisirt saures Salz, $PbO \,.\, C_8H_3N_2O_9 + 2HO$, in seideglänzenden Nadeln, welche sich ziemlich leicht in Wasser lösen; durch Weingeist werden sie zersetzt, wobei neutrales Salz, $2PbO \,.\, C_8H_2N_2O_8 + 2HO$, als weisses lockeres Pulver zurückbleibt.

Beim Fällen von wässeriger Alloxansäure mit Bleiessig scheidet sich basisches Salz, $2PbO \,.\, C_8H_2N_2O_8 + PbO \,.\, HO$, als weisses perlmutterglänzendes Pulver ab.

Das neutrale Silbersalz, $2AgO \,.\, C_8H_2N_2O_8$, wird durch Fällen des Ammoniaksalzes als weisser, nach dem Trocknen grauer Niederschlag erhalten, der beim Erhitzen sich unter schwacher Verpuffung zersetzt.

Neutrales alloxansaures Kupferoxyd, $2CuO \,.\, C_8H_2N_2O_8 + 8HO$, krystallisirt in blauen Warzen, die sich in 5 bis 6 Thln. Wasser lösen, bei 100° getrocknet grün und undurchsichtig werden.

Isoalloxansäure.

Die der Alloxansäure isomere Säure, welche sich aus dem auf 260° erhitzten Alloxan bei Einwirkung von Basen bildet [1]); die so erhaltenen Salze zeichnen sich von den alloxansauren Salzen durch ihre Färbung

[1]) Hardy: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd 133, S. 134.

Digitized by Google

aus; vielleicht rührt diese Färbung nur von beigemengtem Murexid her (Baeyer), so dass die Isoalloxansäure nur unreine Alloxansäure ist. Die Säure ist nicht isolirt dargestellt. Die Salze bilden sich beim Auflösen des auf 260° erhitzten Alloxans in wässerigen Alkalien; aus der blauen oder blaurothen Lösung scheiden sie sich auf Zusatz von Weingeist krystallinisch ab. Das Ammoniumsalz, $2\,NH_4O \,.\, C_8H_2N_2O_8$, ist ein rothes, in Wasser lösliches Pulver. Durch Fällen der Lösung mit Silbersalz wird ein Doppelsalz, $NH_4O \,.\, AgO \,.\, C_8H_2N_2O_8$, als blauer Niederschlag erhalten.

Mesoxalsäure.

Zersetzungsproduct des Alloxans oder der Alloxansäure [1]), welches sich beim Kochen derselben mit Basen, oder beim Kochen der alloxansauren Salze mit Wasser bildet. Es entsteht auch bei Einwirkung von Jod auf Amidomalonsäure $C_6H_3(NH_2)O_8$; und bei Zersetzung von Bibrombrenztraubensäure durch Silberoxyd bei gelinder Wärme. Zusammensetzung: $C_6H_2O_{10} + 2\,HO$.

Wenn 1 Thl. alloxansaurer Baryt mit etwa 200 Thln. Wasser 5 bis 10 Minuten gekocht wird, so scheidet sich beim Erkalten mesoxalsaurer Baryt ab, dem alloxansaurer Baryt, oder wenn zu lange gekocht war, oxalsaures Salz beigemengt ist; in der Lösung bleibt Harnstoff. Die Zersetzung ist daher folgende:

$$\underbrace{C_8H_4N_2O_{10}}_{\text{Alloxansäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_6H_2O_{10}}_{\text{Mesoxalsäure}} + \underbrace{C_2H_4N_2O_2}_{\text{Harnstoff}}$$

Die Mesoxalsäure, aus dem Barytsalz durch Schwefelsäure abgeschieden, bildet farblose, leicht zerfliessliche Krystalle; sie löst sich sehr leicht auch in Alkohol. Die wässerige Lösung zersetzt sich schon bei 70° bis 80° unter Kohlensäureentwickelung; beim Kochen mit Silberoxyd wird dieses reducirt unter Bildung von Kohlensäure und Oxalsäure; durch Einwirkung von Natriumamalgam bildet sich Tartronsäure.

Die Mesoxalsäure ist zweibasisch, die neutralen Salze $2\,MO \,.\, C_6O_8$, die Salze halten aber selbst in der Wärme meist Wasser zurück; sie sind in Wasser löslich.

Das Natronsalz, $2\,NaO \,.\, C_6O_8 + 2\,HO$, aus der wässerigen mit essigsaurem Natron versetzten Lösung der Säure durch Weingeist gefällt, krystallisirt in Blättchen, welche sich leicht in Wasser lösen, in absolutem Alkohol aber nicht löslich sind.

Das Ammoniumsalz, $2\,NH_4O \,.\, C_6O_8$, scheidet sich aus der Lösung der Säure in Weingeist auf Zusatz von Ammoniak in weissen Körnern ab, die sich rasch an der Luft röthen und in Wasser löslich sind.

---

[1]) Liebig u. Wöhler: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 26, S. 208. Baeyer: Ebendas. Bd. 131, S. 298. Deichsel: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 93, S. 193. Wichelhaus: Ber. deutsch. chem. Ges. 1868. S. 265.

Digitized by Google

Mesoxalsaurer Baryt, $2\,BaO\,.\,C_6O_8 + 3\,HO$, wird beim Kochen von alloxansaurem Baryt mit Wasser erhalten; er bildet mikroskopische Säulen, die sich kaum in kaltem und wenig selbst in heissem Wasser lösen; das Krystallwasser geht erst bei 160° unter theilweiser Zersetzung des Salzes fort.

Das Kalksalz, $2\,CaO\,.\,C_6O_8 + 4\,HO$, ist viel leichter in Wasser löslich als das Barytsalz; bei 140° verliert es nur 2 At. Wasser, stärker erhitzt zersetzt es sich.

Mesoxalsaures Blei, $2\,PbO\,.\,C_6O_8 + PbO\,.\,HO$, bildet sich, wenn Alloxan oder Alloxansäure allmählich zu einer kochenden Lösung von Bleizucker gesetzt wird. Es ist ein weisses voluminöses Pulver.

Mesoxalsaures Silberoxyd, $2\,AgO\,.\,C_6O_8 + 2\,HO$, wird durch doppelte Zersetzung erhalten als weisser, amorpher Niederschlag, welcher sich bald in gelbliche Nadelbüschel verwandelt. Es zersetzt sich am Licht; beim Kochen mit Wasser entsteht Kohlensäure, Oxalsäure und metallisches Silber.

Mesoxalsaures Aethyloxyd, $2\,C_4H_5O\,.\,C_6O_8 + 2\,HO$, wird durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl dargestellt; es ist ein gelbes, schweres, in Wasser leicht lösliches Oel; es ist nicht ohne Zersetzung flüchtig und zersetzt sich auch bald in wässeriger Lösung; bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak bildet sich ein krystallinischer Körper, vielleicht das Amid der Mesoxalsäure.

Thionursäure.

Product der Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf Alloxan oder Violursäure:

$$\underbrace{C_8H_2N_2O_8}_{\text{Alloxan}} + NH_3 + S_2O_4 = \underbrace{C_8H_5N_3O_8\,.\,S_2O_4}_{\text{Thionursäure}}$$

$$\underbrace{C_8H_3N_2(NO_2)O_6}_{\text{Violursäure}} + 2\,S_2O_4 + 4\,HO = \underbrace{C_8H_5N_3O_8\,.\,S_2O_4}_{\text{Thionursäure}} + H_2S_2O_8.$$

Das in der Säure enthaltene Oxyd des Schwefels ist schweflige Säure, nicht Schwefelsäure.

Thionursaures Ammoniak wird dargestellt durch längeres Kochen von Alloxan mit schwefligsaurem Ammoniak, welches zuerst mit kohlensaurem Ammoniak versetzt ist; das Salz krystallisirt beim Erkalten. Zur Darstellung von freier Thionursäure wird das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und das Filtrat langsam zur Krystallisation verdampft.

Die Thionursäure bildet weisse luftbeständige Krystallnadeln, die sauer schmecken und sich leicht in Wasser lösen. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Kochen, es bildet sich Uramil (s. S. 513) und freie Schwefelsäure:

$$\underbrace{C_8H_5N_3O_8\,.\,S_2O_4}_{\text{Thionursäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_8H_5N_3O_6}_{\text{Uramil}} + 2\,HO\,.\,S_2O_6$$

Digitized by Google

Die Thionursäure ist eine zweibasische Säure; ihre Salze, $2 MO . C_8 H_3 N_3 O_6 . S_2 O_4$, geben beim Kochen mit verdünnter Säure Uramil und Schwefelsäure, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln sie schweflige Säure, beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich schwefligsaures Kali.

Thionursaures Ammoniumoxyd, $2 NH_4 O . C_8 H_3 N_3 O_6 . S_2 O_4 + 2 HO$, krystallisirt in farblosen perlmutterglänzenden Blättchen, sie lösen sich ohne Zersetzung in Wasser, in der Kälte wenig, in der Wärme leicht; bei 100° verlieren sie 2 At. Wasser und färben sich roth; bei 200° wird das Salz später schmutziggelb, wobei es in Xanthinin (s. unten), schwefelsaures Ammoniak und verschiedene krystallisirbare Substanzen zerfällt (Finck).

Die wässerige Lösung des thionursauren Ammoniaks wird durch die Salze der Erdalkalien und der meisten schweren Metallsalze gefällt.

Das Bleisalz, $2 PbO . C_8 H_3 N_3 O_6 . S_2 O_4 + 2 HO$, fällt als gallertartige Masse nieder, welche sich in der Flüssigkeit allmählich in röthliche Krystallnadeln umwandelt, die sich in verdünnter Salzsäure lösen und bei der trocknen Destillation sich unter Bildung von Harnstoff und einem krystallinischen Product zersetzen.

Xanthinin.

Das Zersetzungsproduct des thionursauren Ammoniaks durch Erhitzen, hat die Zusammensetzung: $C_8 H_3 N_3 O_4$ [1]). Es wird durch Auskochen des erhitzten thionursauren Salzes mit Wasser, Lösen des Rückstandes in Kalilauge und Fällen mit Salzsäure dargestellt; durch Auflösen in warmem Schwefelsäurehydrat, Entfärben mit wenig Salpetersäure und Fällen mit Wasser wird es als weisses Pulver erhalten. Es löst sich in 40000 Thln. kaltem oder 4000 Thln. kochendem Wasser und bildet eine hellblaue schillernde Lösung. Es wird beim Erhitzen zersetzt; concentrirte Salpetersäure wirkt selbst in der Wärme nur langsam darauf ein; es löst sich in verdünntem Ammoniak oder in Kalilauge und wird durch Kohlensäure unverändert abgeschieden; mit Baryt- oder Kalkwasser bildet es unlösliche gelbe Verbindungen. Wird die Lösung in wässerigem Ammoniak zu überschüssiger Silberlösung gesetzt, so scheidet sich eine Silberverbindung, $2 AgO . C_8 H_3 N_3 O_4$, in gelben Flocken ab, die nach dem Trocknen eine harte, brüchige Masse bilden.

Alloxantin.

Zersetzungsproduct der Harnsäure durch verdünnte Salpetersäure. Zusammensetzung: $C_{16} H_4 N_4 O_{14} + 6 HO$. Es wird hauptsächlich

[1]) Finck: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 132, S. 298.

aus Alloxan durch Einwirkung von verdünnten Säuren oder besser von reducirenden Körpern, Schwefelwasserstoff, Zink und Salzsäure, Zinnchlorür, schweflige Säure u. s. w. erhalten (s. S. 505). Man stellt das Alloxantin durch Auflösen von Harnsäure in sehr verdünnter erwärmter Salpetersäure und Abdampfen der Lösung dar. Oder man leitet Schwefelwasserstoffgas durch eine wässerige Lösung von Alloxan, erhitzt den Niederschlag mit der Flüssigkeit und filtrirt die Lösung vom Schwefel ab, worauf beim Erkalten das Alloxantin krystallisirt. Die Bildung beruht hier einfach auf Entziehung von Sauerstoff:

$$2\underbrace{C_8H_2N_2O_8}_{\text{Alloxan}} + 2\,HS = \underbrace{C_{16}H_4N_4O_{14}}_{\text{Alloxantin}} + 2\,HO + 2\,S$$

Alloxantin entsteht auch beim Mischen von Alloxan mit Dialursäure in concentrirten wässerigen Lösungen; es scheidet sich aus dieser Lösung in Krystallen ab:

$$\underbrace{C_8H_2N_2O_8}_{\text{Alloxan}} + \underbrace{C_8H_4N_2O_8}_{\text{Dialursäure}} = \underbrace{C_{16}H_4N_4O_{14}}_{\text{Alloxantin}} + 2\,HO$$

Alloxantin krystallisirt aus der wässerigen Lösung in farblosen, schiefen rhombischen Säulen, welche sich schwer in kaltem, reichlicher in kochendem Wasser lösen; die Lösung reagirt sauer. Die Krystalle verlieren bei 150° alles Krystallwasser, sie zersetzen sich bei 200°.

Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° bis 190° zerfällt Alloxantin in oxalsaures Ammoniak, Kohlensäure und Kohlenoxyd.

Alloxantin wird durch Chlorwasser oder verdünnte Salpetersäure durch Aufnahme von Sauerstoff zu Alloxan. Es reducirt Quecksilberoxyd und Silberoxyd; durch Bleihyperoxyd wird es in ähnlicher Weise wie Alloxan zersetzt. In wässeriger Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt giebt es unter Abscheidung von Schwefel Dialursäure.

Es löst sich in warmer Schwefelsäure, beim Erhitzen entwickelt sich schweflige Säure; der durch Wasser erhaltene Niederschlag giebt beim Kochen mit Wasser Barbitursäure und Parabansäure, zuweilen auch Hydurilsäure.

Beim Kochen von Alloxantin mit wässeriger Salzsäure entsteht Allitursäure. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Luft und Ammoniak färbt es sich roth; durch Einwirkung von Ammoniakgas bei 100° bildet sich purpursaures Ammoniak (s. S. 515). Beim Kochen mit Ammoniak und Wasser bildet sich Uramil und purpursaures Ammoniak; durch öfteres Verdunsten der Lösung des Alloxantins in wässerigem Ammoniak entsteht oxalursaures Salz. Beim Kochen einer luftfreien Lösung von Alloxantin und Salmiak in Wasser bildet sich Uramil, Alloxansäure und Salzsäure. Die heiss gesättigte Lösung von Alloxantin in Wasser giebt mit doppelt-schwefligsaurem Ammoniak versetzt dialursaures Salz. Mit Barytwasser giebt Alloxantin einen violetten Niederschlag; beim Kochen der Lösung bildet sich alloxansaures und dialursaures Salz.

Digitized by Google

Die durch Zersetzung von Caffeïn mittelst Chlor erhaltene Amalinsäure (s. bei Caffeïn) ist der Zusammensetzung nach Dimethylalloxantin, $C_{12}H_7N_2O_8 = C_8H(C_2H_3)_2N_2O_8$; welche Verbindung jedoch noch nicht aus Alloxantin dargestellt worden ist.

Dialursäure.

Zersetzungsproduct des Alloxans und Alloxantins. Zusammensetzung: $C_8H_4N_2O_8$. Es bildet sich durch Reduction aus Alloxan mittelst Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür, Wasserstoff oder Natriumamalgam, sowie bei Einwirkung von wenig Blausäure unter Zusatz von Ammoniak oder kohlensaurem Natron [1]).

Zur Darstellung von Dialursäure wird eine kochende Lösung von Alloxan oder Alloxantin mit Schwefelwasserstoff zersetzt; oder man vermischt eine concentrirte Lösung von Alloxan mit Zinnchlorür und viel Salzsäure, oder mit Zink und Salzsäure; beim Stehen krystallisirt die Dialursäure; durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Ammoniak wird das Ammoniaksalz erhalten und durch Umkrystallisiren gereinigt; durch Zersetzen mit Salzsäure wird dann reine Dialursäure dargestellt. Oder man zerreibt Alloxantin mit Wasser und Natriumamalgam, das Filtrat enthält dialursaures Natron; auf Zusatz von Salzsäure krystallisirt die freie Dialursäure.

Die Dialursäure bildet farblose Krystalle, die stark sauer und ziemlich schwer löslich in Wasser sind. Im feuchten Zustande verwandelt Dialursäure sich an der Luft rasch in Alloxantin; beim längeren Kochen mit Wasser wird sie zersetzt; beim Erhitzen mit Glycerin auf 150° bildet sich Hydurilsäure, Ameisensäure, Kohlensäure und Ammoniak. Alloxan mit Dialursäure erhitzt vereinigt sich damit zu Alloxantin (s. S. 511).

Die Dialursäure verbindet sich mit den Basen; die Salze, $MO . C_8H_3N_2O_7$, bilden sich direct aus Alloxantin mit Natriumamalgam; oder wenn Alloxanlösung mit einigen Tropfen Blausäure gemischt und Ammoniak oder eine Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron zugefügt wird; in diesem Falle entsteht neben dialursaurem Salz bei Gegenwart von Ammoniak auch Oxaluramid, bei Anwendung von Kali oder Natron oxalursaures Salz.

Dialursaures Kali, $KO . C_8H_3N_2O_7$, wird durch Lösen in Kalilauge und Fällen mit wenig Essigsäure farblos erhalten; es ist krystallisirbar, wenig in Wasser löslich.

Das Natronsalz verhält sich ihm ähnlich. Das Ammoniaksalz, $NH_4O . C_8H_3N_2O_7$, krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, die sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser lösen. An der Luft getrocknet färbt das Salz sich roth.

---

[1]) Gregory: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 22, S. 277. Strecker und Mosling: Ebendas. Bd. 113, S. 53. Baeyer: Ebendas. Bd. 127, S. 11.

Digitized by Google

Dialursaures Zinnoxydul bildet sich bei Zersetzung von Alloxan mit Zinnchlorür bei Anwendung von nicht viel überschüssiger Salzsäure. Es ist krystallisirbar, scheidet sich auch aus der Lösung in heisser Salzsäure unverändert ab, und wird erst durch einen grossen Ueberschuss starker Salzsäure unter Abscheidung freier Dialursäure zerlegt.

Dialursaures Alkali fällt die Barytsalze und Bleisalze und reducirt die Silbersalze sogleich.

Uramil.

Dialuramid. Amidobarbitursäure. Tartronuramid[1]). Zusammensetzung: $C_8H_5N_3O_6 = C_8H_3(NH_2)N_2O_6$. Es bildet sich beim Kochen von Thionursäure mit Wasser, oder von Alloxantin mit Salmiak und Wasser, sowie durch Reduction von Violursäure oder Violantin mit Jodwasserstoff oder Schwefelwasserstoff.

$$\underbrace{C_8H_5N_3O_8 \,.\, S_2O_4}_{\text{Thionursäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_8H_5N_3O_6}_{\text{Uramil}} + 2\,(HO \,.\, SO_3)$$

$$\underbrace{C_{16}H_4N_4O_{14}}_{\text{Alloxantin}} + NH_4Cl = \underbrace{C_8H_5N_3O_6}_{\text{Uramil}} + \underbrace{C_8H_2N_2O_8}_{\text{Alloxan}} + HCl$$

$$\underbrace{C_8H_3(NO_2)N_2O_6}_{\text{Violursäure}} + 4\,HJ = \underbrace{C_8H_5N_3O_6}_{\text{Uramil}} + 2\,HO + 4\,J$$

Uramil krystallisirt in weissen, seideglänzenden Nadeln, die sich nicht in kaltem, wenig selbst in kochendem Wasser lösen; es löst sich in kohlensaurem Alkali; Säuren scheiden es unverändert ab; die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft roth, rascher in der Wärme; es bildet sich purpursaures Ammoniak.

Salpetersäure verwandelt das Uramil beim Erhitzen in Alloxan, wobei sich zugleich salpetersaures Ammoniak bildet. Quecksilberoxyd oder Silberoxyd mit Uramil erhitzt bilden alloxansaures Ammoniak; bei Gegenwart von überschüssigem Uramil bildet sich eine rothe Lösung von purpursaurem Ammoniak. Die Lösung von Uramil in verdünnter heisser Kalilauge zieht an der Luft begierig Sauerstoff an und färbt sich violettroth.

Beim Kochen mit einer concentrirten Lösung von cyansaurem Kali bildet sich ein Salz der Pseudoharnsäure[2]):

$$\underbrace{C_8H_5N_3O_6}_{\text{Uramil}} = KO \,.\, C_2NO = \underbrace{KO \,.\, C_{10}H_5N_4O_7}_{\text{Pseudoharns. Kali}}$$

Durch Auflösen in Kalilauge und Fällen mit Salzsäure wird die Pseudoharnsäure rein erhalten. Sie bildet farblose Säulen, oder ein kry-

[1]) Baeyer u. Schlieper: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 127, S. 3. Chem. Centralbl. 1864, S. 97.

Digitized by Google

stallinisches geschmackloses Pulver. Ihre Zusammensetzung ist $C_{10}H_6N_4O_8$. Sie löst sich schwer auch in heissem Wasser, leichter in wässerigen Alkalien.

Die Pseudoharnsäure wird beim Erhitzen mit Bleihyperoxyd und Wasser grösstentheils zersetzt; es bildet sich kohlensaures, oxalsaures und oxalursaures Salz neben Harnstoff. Uebermangansaures Salz zersetzt die Pseudoharnsäure schon in der Kälte. Salpetersäure und wässeriges Brom verwandeln die Säure durch Oxydation in Alloxan und Harnstoff.

Die pseudoharnsauren Salze, $MO . C_{10}H_5N_4O_7$, lassen sich durch Einwirkung der freien Säure auf reine Basen oder auf kohlensaure und essigsaure Salze erhalten; sie bilden sich direct beim Erhitzen von Uramil mit dem betreffenden cyansauren Salz. Die pseudoharnsauren Salze sind krystallisirbar, meistens schwer löslich, sie enthalten Krystallwasser, welches erst bei höherer Temperatur entweicht.

Pseudoharnsaures Kali, $KO . C_{10}H_5N_4O_7 + 2HO$, bildet voluminöse seideglänzende Blättchen; es löst sich schwierig in Wasser, leichter in Kalilauge; bei 140° entweicht das Krystallwasser, bei 180° zersetzt das Salz sich.

Pseudoharnsaures Natron, $NaO . C_{10}H_5N_4O_7 + 4HO$, krystallisirt in blumenkohlähnlichen Prismen, die sich ziemlich leicht in heissem Wasser, leichter in kaustischer Lauge lösen.

Pseudoharnsaures Ammoniumoxyd, $NH_4O . C_{10}H_5N_4O_7$, krystallisirt in Nadeln, die sich in wässerigem Ammoniak lösen.

Pseudoharnsaures Aethylamin und Anilin gleichen dem Ammoniaksalz.

Pseudoharnsaurer Baryt, $BaO . C_{10}H_5N_4O_7 + 5HO$, krystallisirt in feinen Nadeln.

Auch das Kalksalz, das Kupfersalz, das Quecksilberoxydul- und Oxydsalz sind krystallisirbar. Das Silbersalz ist ein weisser Niederschlag, der sich bald zersetzt und schwärzt.

Mykomelinsäure.

Zersetzungsproduct des Alloxans unter Einwirkung von Ammoniak [1]). Zusammensetzung: $C_8H_5N_4O_5$, oder $C_{16}H_{10}N_8O_{10}$. Wässeriges Alloxan färbt sich beim Erwärmen mit Ammoniak gelb durch Bildung von mykomelinsaurem Salz, welches beim Erkalten sich als gelbliches Pulver absetzt; beim Zersetzen der wässerigen Lösung mit Schwefelsäure scheidet sich die Säure gallertartig ab und giebt ausgewaschen und getrocknet ein gelbes lockeres Pulver, welches sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löst und beim Kochen mit Kalilauge unter Ammoniakentwickelung zersetzt wird.

---

[1]) Liebig und Wöhler: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 26, S. 304.

Digitized by Google

Mykomelinsaures Ammoniumoxyd ist ein gelbliches, in kaltem Wasser wenig lösliches Pulver. Seine Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen gelben schleimigen Niederschlag, der sich beim Auswaschen selbst im Dunkeln braun färbt; das trockne olivengrüne Pulver entspricht der Zusammensetzung: $AgO \cdot C_8H_3N_4O_4$; es enthält wohl schon Zersetzungsproducte.

Purpursäure.

Zersetzungsproduct der Harnsäure mit Salpetersäure, welches von Scheele und Prout zuerst beobachtet ward. Die freie Purpursäure ist noch nicht dargestellt, ihre Zusammensetzung wahrscheinlich $C_{16}H_5N_5O_{12}$. Sie bildet sich aus Uramil durch Oxydation, sowie aus einem Gemenge von Alloxan und Alloxantin mittelst Ammoniak [1]).

Die purpursauren Salze, $MO \cdot C_{16}H_4N_5O_{11}$, sind meistens schön roth, im reflectirten Licht grünlich metallisch glänzend; einige basische Salze sind blau oder violett. Die purpursauren Alkalien sind in Wasser löslich; die Purpurate der Erdalkalien und schweren Metalloxyde sind unlöslich, und werden durch doppelte Zersetzung dargestellt; die Niederschläge sind meistens dunkel gefärbt und krystallinisch.

Purpursaures Ammoniumoxyd; Murexid, $NH_4O.C_{16}H_4N_5O_{11} + 2HO$. Dieser schöne Körper, dessen Bildung aus der Lösung von Harnsäure in Salpetersäure durch Einwirkung von Ammoniak schon früher beobachtet war, wurde zuerst von Liebig und Wöhler genauer untersucht, wobei sie namentlich auch die Bildungsweise zuerst erkannten. Murexid bildet sich bei Oxydation von Uramil durch Silberoxyd oder Quecksilberoxyd, oder in ammoniakalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft, $2(C_8H_5N_3O_6) + 2O = C_{16}H_8N_6O_{12} + 2HO$.

Murexid bildet sich ferner beim Erhitzen von Alloxantin in Ammoniakgas, oder wenn eine Alloxan und Alloxantin haltende warme Lösung langsam zu sehr verdünntem Ammoniak gesetzt wird; sowie auch durch Vermischen von Alloxan mit ammoniakalischer Lösung von Uramil:

$$\underbrace{C_{16}H_4N_4O_{14}}_{\text{Alloxantin}} + 2NH_3 = \underbrace{C_{16}H_8N_6O_{12}}_{\text{Murexid}} + 2HO$$

$$\underbrace{C_8H_5N_3O_6}_{\text{Uramil}} + \underbrace{C_8H_2N_2O_8}_{\text{Alloxan}} + NH_3 = \underbrace{C_{16}H_8N_6O_{12}}_{\text{Murexid}} + 2HO$$

Das Murexid krystallisirt in kleinen Blättchen, welche bei auffallendem Licht glänzend goldgrün wie die Flügeldecken der Canthariden er-

---

[1]) Liebig u. Wöhler: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 26, S. 319. Beilstein: Ebend. Bd. 107, S. 176. Fritzsche: Journ. f. prakt. Chem. Bd 16, S. 380; Bd. 17, S. 42.

Digitized by Google

scheinen, im durchfallenden Licht granatroth sind und ein braunes rothes Pulver geben, welches beim Reiben wieder glänzend grün erscheint. Das Salz schmeckt süsslich, es löst sich wenig in kaltem (in etwa 1500 Thln.), leichter in heissem Wasser mit intensiver Purpurfarbe; selbst wenn 1 Thl. Salz in 30000 Thln. Wasser gelöst ist, zeigt sich die Flüssigkeit noch lebhaft purpurroth. In Alkohol und Aether ist das Salz nicht löslich, in Kalilauge löst es sich mit indigblauer Farbe, welche Farbe beim Erhitzen verschwindet unter Entwickelung von Ammoniak. Die Krystalle verlieren bei 100° das Krystallwasser.

Das purpursaure Ammoniak wird dargestellt, wenn man Harnsäure mit der 32fachen Menge Wasser zum Sieden erhitzt und dann allmählich verdünnte Salpetersäure zusetzt, bis fast alle Harnsäure gelöst ist; die Flüssigkeit wird darauf, nachdem sie auf 70° abgekühlt ist, vorsichtig mit verdünntem Ammoniak neutralisirt, worauf beim Erkalten Murexid krystallisirt.

Dieser Körper wird auch erhalten, wenn eine heisse Lösung von 4 Thln. Alloxantin mit 7 Thln. (11 Thle. nach Liebig) krystallisirtem, 8 At. Wasser enthaltendem, Alloxan in 240 Thln. Wasser mit 80 Thln. einer kalt gesättigten Lösung von kohlensaurem Ammoniak versetzt wird; beim Erkalten scheidet sich das purpursaure Ammoniak krystallisirt ab.

Das Murexid wird aus Uramil dargestellt, wenn 1 Thl. desselben mit 1 Thl. Quecksilberoxyd und 40 Thln. Wasser zerrieben, einige Tropfen Ammoniak zugesetzt und darauf zum Sieden erhitzt wird; aus der von metallischem Quecksilber siedend filtrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten, besonders nach Zusatz von kohlensaurem Ammoniak zu der fast abgekühlten Flüssigkeit das Salz ab.

Wird eine gesättigte 70° heisse Lösung von Uramil in verdünntem Ammoniak mit Alloxan versetzt, bis die basische Reaction fast ganz verschwunden ist, so krystallisirt beim Erkalten das Murexid.

Purpursaures Ammoniak wird beim Erhitzen für sich zersetzt, beim Kochen mit Wasser wird auch die Lösung rasch entfärbt, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren zerfällt es in das betreffende Ammoniaksalz, Uramil und Alloxan; Schwefelwasserstoff bewirkt eine ähnliche Zersetzung, das Alloxan wird dabei aber auch weiter in Alloxantin und Dialursäure reducirt. Kalilauge zersetzt es unter Ammoniakentwickelung; es bildet sich Uramil und alloxansaures Salz.

Das Murexid wurde vor etwa zehn Jahren zum Färben von Baumwolle, Wolle und Seide verwendet, die Farbe ist aber sehr wenig haltbar. Viele der anderen purpursauren Salze lassen sich durch doppelte Zersetzung aus dem Murexid darstellen.

Purpursaures Kali: $KO . C_{16}H_4N_5O_{11} + HO$ scheidet sich aus einer Lösung von Uramil in Kalilauge beim Stehen an der Luft ab, oder wird durch Umsetzung mittelst salpetersaurem Kali aus dem Ammoniak-

Digitized by Google

salz in concentrirter Lösung erhalten. Das Kalisalz hat dies gleiche Ansehen wie das Ammoniaksalz. Es verliert bei 300° 1 At. Wasser. Es löst sich in Kalilauge mit blauer Farbe, vielleicht unter Bildung eines basischen Salzes.

Das Natronsalz, $NaO . C_{16} H_4 N_5 O_{11}$, durch Umsetzung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Natron dargestellt, ist ein rothes, schwer lösliches Salz.

Purpursaurer Baryt, $BaO . C_{16} H_4 N_5 O_{11} + 3 HO$, wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit essigsaurem Baryt erhalten. Es ist ein schwarzgrünes, nach dem Zerreiben purpurrothes Krystallpulver. Beim Zerreiben mit Barytwasser bilden sich violette Flocken, vielleicht von basischem Salz.

Purpursaurer Kalk wird durch Fällen von Murexidlösung mit Chlorcalcium erhalten als dunkelgrüner, krystallinischer Niederschlag.

Das Magnesiasalz ist in Wasser löslich.

Purpursaures Silberoxyd, $AgO . C_{16} H_4 N_5 O_{11} + 2 HO$. Wird eine mässig verdünnte Lösung von Murexid mit einer schwach angesäuerten Lösung von Silbernitrat unter Vermeidung eines Ueberschusses gefällt, so scheidet sich das Silbersalz in Krystallen ab, die dem Ammoniaksalz ähnlich, jedoch nicht so lebhaft metallisch glänzend sind. Das Salz verpufft beim Erhitzen.

Basisches Silbersalz, $2 AgO . C_{16} H_3 N_5 O_{10}$, bildet sich unter nicht ermittelten näheren Umständen beim Fällen von kalt gesättigter Lösung von Murexid mit salpetersaurem Silber; es scheidet sich als braunrothes Pulver ab.

Hydurilsäure.

Diese Säure [1]) entsteht neben den gewöhnlichen Producten: Alloxan, Alloxantin u. a. zuweilen bei Einwirkung von Salpetersäure auf Harnsäure, leichter wird sie durch Erhitzen von 9 Thln. Dialursäure mit 5 Thln. Glycerin auf 140° bis 150° erhalten; die Zersetzung ist beendigt, wenn keine Kohlensäure mehr entweicht. Das beim Auswaschen mit Wasser zurückbleibende saure Ammoniaksalz wird in Ammoniak gelöst und durch Salzsäure zersetzt; das amorphe gelblichweisse Pulver wird mit starker kalter Salzsäure übergossen allmählich krystallinisch.

Die Bildung der Hydurilsäure, deren Zusammensetzung $C_{16} H_6 N_4 O_{12}$, lässt sich aus folgendem Schema ersehen:

$$\underbrace{5\, C_8 H_4 N_2 O_8}_{\text{Dialursäure}} = \underbrace{2\, C_{16} H_6 N_4 O_{12}}_{\text{Hydurilsäure}} + 3\, C_2 O_4 + \underbrace{C_2 H_2 O_4}_{\text{Ameisensäure}} + 2\, NH_3$$

[1]) Schlieper: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 56, S. 9. Baeyer: Ebendas. Bd. 127, S. 11.

Digitized by Google

Die Hydurilsäure krystallisirt aus der heissen Lösung in farblosen rhombischen Tafeln, $C_{16}H_6N_4O_{12} + 2HO$, aus einer weniger heissen Lösung in farblosen Nadeln, $C_{16}H_6N_4O_{12} + 4HO$; die Krystalle verlieren bei 140° alles Krystallwasser; sie lösen sich wenig selbst in kochendem Wasser, sehr wenig in Weingeist.

Durch rauchende Salpetersäure wird die Säure in Alloxan verwandelt; Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht verwandelt sie in Nitrosobarbitursäure, etwas stärkere Säure in Nitrobarbitursäure und Alloxan. Beim Kochen der Hydurilsäure mit Silberoxyd wird Silber abgeschieden, es soll sich hier Oxyhydurilsäure bilden.

Mit chlorsaurem Kali und Salzsäure bildet sich Bichlorhydurilsäure. Brom bildet Alloxan und Bibrombarbitursäure (Alloxanbromid). Durch reducirende Körper, sowie durch Kochen mit Kalilauge wird Hydurilsäure nicht zersetzt; beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich Oxalsäure.

Die Hydurilsäure ist zweibasisch; die neutralen Salze, $2MO . C_{16}H_4N_4O_{10}$; die sauren Salze, $MO . C_{16}H_5N_4O_{11}$, sind wenig bekannt. Die Säure löst sich in reinen wässerigen Alkalien, sie zersetzt die kohlensauren und essigsauren Salze. Die hydurilsauren Alkalien sind in Wasser löslich, in Weingeist unlöslich; verdünnte Säuren scheiden amorphe Hydurilsäure ab, die beim Uebergiessen mit starker Salzsäure krystallinisch wird.

Hydurilsaures Natron, $2NaO . C_{16}H_4N_4O_{10} + 8HO$. Wird die Lösung der Säure in Natronlauge mit Essigsäure angesäuert und mit Weingeist versetzt, so scheidet sich das neutrale Salz in farblosen kleinen glänzenden Säulen ab, welche sich in heissem Wasser leicht lösen.

Hydurilsaures Ammoniumoxyd, $NH_4O . C_{16}H_5N_4O_{11}$, bildet sich beim Zersetzen von Dialursäure mit Glycerin und wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt. Es bildet Krystallkörner oder Krusten.

Das neutrale Salz, $2NH_4O . C_{16}H_4N_4O_{10} + 2HO$. Dieses Salz wird durch Auflösen des sauren Salzes in wässerigem Ammoniak erhalten. Es krystallisirt in feinen weissen Nadeln oder in grossen Krystallen; es löst sich ziemlich leicht in reinem Wasser, sehr leicht bei Zusatz von etwas Ammoniak.

Hydurilsaurer Baryt, $2BaO . C_{16}H_4N_4O_{10} + 2HO$, wird durch Erhitzen von Hydurilsäure mit essigsaurem Baryt als anfangs amorpher, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag erhalten.

Beim Fällen von Chlorbarium mit hydurilsaurem Ammoniak bildet sich ein krystallinisches Doppelsalz.

Neutrales Kalksalz, $2CaO . C_{16}H_4N_4O_{10} + 6HO$, wird wie das Barytsalz dargestellt und ist diesem ähnlich. Saures Kalksalz, $CaO . C_{16}H_5N_4O_{11} + 8HO$, bildet sich aus wässerigem Chlorcalcium auf Zusatz von wässeriger Hydurilsäure; es sind kleine glänzende, in Wasser nicht lösliche Säulen. Die Zinksalze, $2ZnO . C_{16}H_4N_4O_{10} + 4HO$ und

Digitized by Google

$ZnO . C_{16}H_5N_4O_{11}$, werden wie die Kalksalze dargestellt und sind diesen ähnlich.

Neutrales hydurilsaures Kupferoxyd, $2 CuO . C_{16}H_4N_4O_{10} + 8 HO$, aus Hydurilsäure und essigsaurem Kupfer dargestellt, bildet rothe Krystallnadeln, welche in der Wärme Wasser verlieren und braun werden. Beim Erwärmen mit wässeriger Hydurilsäure bildet sich saures Salz, $CuO . C_{16}H_5N_4O_{11} + 8 HO$, welches in gelben Nadeln krystallisirt, die in der Wärme alles Wasser verlieren, und wasserfreies Salz als rothes Pulver zurücklassen; auch beim Vermischen heisser Lösungen von hydurilsaurem Alkali und Kupfervitriol fällt rothes wasserfreies Salz nieder.

Hydurilsaures Silberoxyd wird beim Erwärmen von essigsaurem Silber mit Hydurilsäure in kleinen glänzenden Krystallen erhalten, die bald grau werden.

Die Bichlorhydurilsäure, $C_{16}H_4Cl_2N_4O_{12} + 4 HO$, wird erhalten, wenn chlorsaures Kali allmählich zu einem Gemenge von Hydurilsäure und Salzsäure gesetzt wird. Das nach dem Anflösen des Gemenges in Wasser bleibende Pulver wird in Schwefelsäure gelöst; bei vorsichtigem Zusatz von Wasser scheidet die Säure sich dann krystallisirt ab. Die Krystalle werden bei 120° getrocknet wasserfrei; sie lösen sich kaum in Wasser, leicht in wässerigen Alkalien, diese Lösung wird beim Kochen zersetzt.

Das Kalisalz, $2 KO . C_{16}H_2Cl_2N_4O_{10} + 4 HO$, krystallisirt in Tafeln, welche sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser lösen.

Barbitursäure.

Malonylharnstoff[1]). Zusammensetzung: $C_8H_4N_2O_6 + 4 HO$. Bildet sich beim Vermischen von Alloxantin mit Schwefelsäurehydrat, aus welcher Lösung es sich auf Zusatz von Wasser abscheidet, gemengt mit Parabansäure. Die Säure wird am leichtesten aus Bibrombarbitursäure durch Reduction mit concentrirtem Jodwasserstoff oder mit Natriumamalgam dargestellt.

Die Barbitursäure bildet grosse rhombische Säulen, welche sich wenig in kaltem, reichlicher in heissem Wasser lösen; sie verlieren im Vacuum über Schwefelsäure leicht ihr Krystallwasser. Beim Erhitzen für sich schmilzt die Säure unter Zersetzung; beim Erhitzen mit Glycerin entsteht unter Ausscheidung von Wasser Bibarbitursäure (siehe Seite 525). Barbitursäure löst sich in Salzsäure und verdünnter Salpetersäure ohne Zersetzung; mit starker Salpetersäure erhitzt entsteht Nitrobarbitursäure; bei Einwirkung von salpetriger Säure bildet sich Nitrosobarbitursäure. Brom und Chlor bilden Substitutionsproducte. Beim Kochen mit über-

---

[1]) Baeyer: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 130, S. 136. Finck: Ebendas. Bd. 132, S. 303.

Digitized by Google

schüssiger Kalilauge bildet sich Malonsäure und Harnstoff, welcher letztere dann weiter in Ammoniak und Kohlensäure zerfällt.

Beim Erhitzen von Barbitursäure mit Harnstoff auf 160° entsteht das Ammoniaksalz einer neuen Säure, der Malobiursäure:

$$\underbrace{C_8H_4N_2O_6}_{\text{Barbitursäure}} + \underbrace{C_2H_4N_2O_2}_{\text{Harnstoff}} = \underbrace{NH_4O \,.\, C_{10}H_4N_3O_7}_{\text{Malobiurs. Ammoniak}}$$

Durch Erhitzen mit Kali und Fällen mit Salzsäure wird das krystallisirte Säurehydrat, $C_{10}H_5N_3O_8 + HO$, als körnige Masse erhalten. Die Malobiursäure ist in Wasser löslich und verbindet sich mit Basen; sie wird durch Salpetersäure in Nitrobarbitursäure verwandelt.

Die Barbitursäure ist zweibasisch; die neutralen Salze sind: $2MO \,.\, C_8H_2N_2O_4$, die sauren: $MO \,.\, C_8H_3N_2O_5$. Die Alkalisalze sind in Wasser, nicht in Weingeist löslich.

Das saure Kalisalz, $KO \,.\, C_8H_3N_2O_5$, wird aus essigsaurem Kali durch Erhitzen mit freier Barbitursäure erhalten; es krystallisirt in feinen Nadeln, welche sich in kaltem, reichlich in heissem Wasser lösen.

Das neutrale Natronsalz, $2NaO \,.\, C_8H_2N_2O_4 + 4HO$, scheidet sich aus der Lösung der Säure in Natronlauge auf Zusatz von Weingeist ab, es bildet weisse, an der Luft bald roth werdende Flocken.

Aus der Lösung von Barbitursäure in Natronlauge scheidet sich auf Zusatz von Essigsäure ein krystallisirbares leicht lösliches saures Salz ab.

Barbitursaurer Baryt, $BaO \,.\, C_8H_3N_2O_5 + 2HO$, wird wie das saure Kalisalz dargestellt; es bildet mikroskopische, auch in heissem Wasser schwer lösliche Krystalle.

Das saure Kupfersalz, $CuO \,.\, C_8H_3N_2O_5 + 3HO$, bildet schön grüne Krystalle.

Das Bleisalz, $2PbO \,.\, C_8H_2N_2O_4$, wird durch Fällen der Säure mit Bleiessig als weisser krystallinischer Niederschlag erhalten.

Bibrombarbitursäure.

Zusammensetzung: $C_8H_2Br_2N_2O_6$. Diese Säure bildet sich bei Einwirkung von Brom auf Barbitursäure, auf Nitrobarbitursäure oder Nitrosobarbitursäure und auf Hydurilsäure. Man erhält sie am besten, wenn Hydurilsäure mit Salpetersäure gemischt langsam mit Brom versetzt wird; nach beendigter Reaction wird die Masse zum Lösen erhitzt; die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle werden aus Salpetersäure umkrystallisirt.

Die Bibrombarbitursäure krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättern oder Prismen, welche sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Weingeist und Aether lösen; sie lösen sich in Blausäure, wie in Salzsäure ohne Zersetzung und lassen sich auch aus starker Salpetersäure

Digitized by Google

unzersetzt umkrystallisiren. Beim Kochen mit Wasser werden sie unter Bildung von Alloxan und bromhaltenden Producte zersetzt. Wässeriges Brom oder Chlor verwandeln die Bibrombarbitursäure in Tribromacetylharnstoff (s. unten) und Kohlensäure. Wässerige Blausäure bildet beim Erwärmen Monobrombarbitursäure neben Bromcyan; die analogen Producte bilden sich bei Einwirkung von metallischem Zink auf die wässerige Säure. Natriumamalgam reducirt die Bibrombarbitursäure zuerst zu Monobromsäure, diese aber dann weiter zu Barbitursäure. Jodwasserstoffsäure bildet zuerst Hydurilsäure, welche Säure durch Einwirkung von überschüssigem Jodwasserstoff dann zu Barbitursäure wird. Schwefelwasserstoff reducirt die wässerige Bibrombarbitursäure zu Dialursäure.

Wässeriges Ammoniak oder Barytwasser zersetzen die Bibrombarbitursäure, es bildet sich monobrombarbitursaures und kohlensaures Salz, neben Tribromacetylharnstoff ($C_6H_3Br_3N_2O_4$), welcher letztere Körper sogleich in Harnstoff und Bromoform zerfällt (bei Gegenwart von Ammoniak entsteht auch Isobiuret).

Monobrombarbitursäure.

Zusammensetzung: $C_8H_3BrN_2O_6$. Die Säure krystallisirt in weissen Nadeln, die sich wenig in kaltem Wasser lösen. Die Säure ist einbasisch; die Salze bilden sich beim Behandeln von Bibrombarbitursäure mit Basen.

Monobrombarbitursaures Ammoniumoxyd, $NH_4O.C_8H_2BrN_2O_5$, krystallisirt aus der Lösung von Bibrombarbitursäure-Ammoniak in farblosen mikroskopischen Krystallen, die in Wasser schwer löslich sind.

Monobrombarbitursaures Zinkoxyd, $ZnO \,.\, C_8H_2BrN_2O_5 + 2\,HO$, scheidet sich aus der Lösung von Zink in wässeriger Bibrombarbitursäure in grossen Krystallen, welche sich in kaltem Wasser wenig lösen.

Tribromacetylharnstoff, $C_6H_3Br_3N_2O_4 = C_2H_3(C_4Br_3O_2)N_2O_2$, bildet sich bei Einwirkung von Brom auf wässerige Bibrombarbitursäure unter Kohlensäureentwickelung:

$$\underbrace{C_8H_2Br_2N_2O_6}_{\text{Bibrombarbitursäure}} + 2\,Br + 2\,HO = \underbrace{C_6H_3Br_3N_2O_4}_{\text{Tribromacetylharnstoff}} + C_2O_4 + HBr$$

Tribromacetylharnstoff bildet farblose Nadeln oder Blätter, die sich wenig in kaltem, leichter in kochendem Wasser lösen, und leicht in heissem Alkohol löslich sind. Er schmilzt bei 148° und erstarrt bei 123° krystallinisch. Bei stärkerem Erhitzen bildet sich Tribromacetid und Cyanursäure. Beim Kochen mit Wasser oder wässerigen Alkalien bildet sich Bromoform, Kohlensäure und Harnstoff. Durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak bildet sich neben Bromoform Harnstoff und Isobiuret ($C_4H_5N_3O_4$).

Digitized by Google

Nitrobarbitursäure.

Dilitursäure. Bildet sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Hydurilsäure, Barbitursäure oder Nitrosobarbitursäure. Zusammensetzung: $C_8H_5N_3O_{10} + 6HO$, oder $C_8H_3(NO_4)N_2O_6 + 6HO$. Die Säure wird durch Erhitzen von Hydurilsäure mit Salpetersäure dargestellt, bis eine Probe der gelben Lösung mit Ammoniak einen weissen, nicht mehr röthlichen Niederschlag giebt; beim Erkalten krystallisirt Dilitursäure und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Die wasserhaltende Säure bildet farblose Krystallblättchen, welche sich leicht in heissem Wasser mit intensiv gelber Farbe lösen, in Weingeist sind sie wenig, in Aether gar nicht löslich. Die Krystalle verwittern an der Luft; bei 110° getrocknet sind sie wasserfrei. Stärker erhitzt wird die Säure zersetzt; beim Erhitzen mit Glycerin wird ein Theil der Säure zu Nitrosobarbitursäure, durch Jodwasserstoff wird sie zu Uramil reducirt; Schwefelwasserstoff wirkt nicht reducirend. Beim Erwärmen mit Chlorkalk giebt Dilitursäure Chlorpikrin; beim Erwärmen mit Brom und Wasser entsteht Salpetersäure und Brombarbitursäure neben Bromwasserstoff.

Die Nitrobarbitursäure ist dreibasisch, die neutralen Salze sind: $3MO \,.\, C_8N_3O_7$; gewöhnlich bilden sich nur Salze mit 1 oder 2 Aeq Metalloxyd: $MO \,.\, C_8H_2N_3O_9$, oder $2MO \,.\, C_8HN_3O_8$. Die Säure zersetzt die essigsauren, zum Theil selbst die schwefelsauren Salze; der dilitursaure Baryt wird von schwefelsaurem Salz, nicht von freier Schwefelsäure zersetzt. Die Salze sind gelb oder weiss, meistens schwer löslich oder unlöslich; sie verpuffen beim Erhitzen.

Nitrobarbitursaures Kali, $2KO \,.\, C_8HN_3O_8 + 2HO$. Es wird aus der wässerigen Lösung durch Zusatz von Weingeist in citrongelben Krystallnadeln erhalten; das Salz explodirt beim Benetzen mit Schwefelsäurehydrat und verzischt beim Erhitzen. Durch Einwirkung von Wasser wird dieses Kalisalz theilweise zersetzt, es bildet sich ein saures Salz $KO \,.\, C_8H_2N_3O_9$, welches auch durch Einwirkung von Dilitursäure auf essigsaures Kali erhalten wird; es krystallisirt in Würfeln und ist kaum in kaltem, schwierig in heissem Wasser löslich.

Nitrobarbitursaures Natron, $NaO \,.\, C_8H_2N_3O_9 + 4HO$, wie das Kalisalz aus essigsaurem Natron dargestellt, krystallisirt in farblosen Nadeln, die sich leicht in Wasser lösen.

Das Ammoniumsalz, $NH_4O \,.\, C_8H_2N_3O_9$, scheidet sich bei Neutralisation der Säure mit Ammoniak als weisser krystallinischer Niederschlag ab; es lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren und färbt sich dabei leicht bläulich.

Das Barytsalz, aus essigsaurem Baryt dargestellt, krystallisirt in feinen Nadeln. Beim Fällen der freien Säure mit Chlorbarium scheiden sich Krystalle des Doppelsalzes, $BaO \,.\, C_8H_2N_3O_9 + BaCl + 2HO$, ab.

Digitized by Google

Nitrobarbitursaures Eisenoxydul, $FeO . C_8H_2N_3O_9 + 8HO$, wird durch Zersetzung von Eisenvitriol mit Dilitursäure dargestellt und krystallisirt in grünlichweissen Nadeln, die in trockner Luft verwittern und braun werden, an der Luft dann Wasser anziehen, wobei sie wieder weiss werden. Bei 120° getrocknet halten sie noch 2 At. Wasser zurück.

Nitrobarbitursaures Eisenoxyd, $Fe_2O_3 . 3C_8H_2N_3O_9 + 18HO$, aus Nitrobarbitursäure und Eisenchlorid dargestellt, ist ein gelbes, in Wasser kaum lösliches Salz; beim Trocknen wird es ziegelroth und explodirt in stärkerer Hitze.

Nitrobarbitursaures Silberoxyd, $3AgO . C_8N_3O_7$, wird durch Fällen der Säure mit essigsaurem Silber erhalten; es bildet citrongelbe Nadeln, die sich kaum in Wasser lösen und beim Erhitzen heftig explodiren.

Durch Auflösen dieses Salzes in Nitrobarbitursäure wird ein saures Salz, $AgO . C_8H_2N_3O_9 + 2HO$, in farblosen Krystallnadeln erhalten, die sich in heissem Wasser lösen, beim Erhitzen gelb werden und verpuffen.

Nitrobarbitursaures Bleioxyd, ist ein gelber Niederschlag; das Kupfersalz, $CuO . C_8H_2N_3O_9 + 6HO$, bildet einen grünlichweissen krystallinischen Niederschlag.

Nitrosobarbitursäure.

Violursäure. Zusammensetzung: $C_8H_3N_3O_8$, oder $C_8H_3(NO_2)N_2O_6$. Diese Säure wird aus der Barbitursäure durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kali erhalten oder aus der Nitrobarbitursäure durch Erhitzen mit Glycerin; sowie beim Erhitzen von Hydurilsäure mit Salpetersäure oder salpetriger Säure.

Zur Darstellung von Violursäure wird Hydurilsäure mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. einige Zeit in Berührung gelassen, so lange sich noch Aufbrausen zeigt, worauf beim Stehen unreine Violursäure sich abscheidet. Oder man fällt die Lösung mit Chlorbarium unter Zusatz von etwas Barytwasser, die Flüssigkeit wird röthlich, und es fällt nitrobarbitursaurer Baryt nieder; aus der nach 24 Stunden abfiltrirten Flüssigkeit wird der Baryt durch Schwefelsäure gefällt und das Filtrat bei 50° bis 60° abgedampft, wobei die Violursäure krystallisirt.

Mittelst salpetrigsaurem Kali wird die Violursäure dargestellt, wenn Hydurilsäure mit Wasser angerührt mit dem Nitrit versetzt wird. Durch abwechselnden Zusatz von etwas Essigsäure und von salpetrigsaurem Kali und Erwärmen im Wasserbad wird die Umsetzung beendigt; beim Erkalten scheidet sich veilchenblaues Kalisalz ab, welches in heissem

---

[1]) Schlieper: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 56, S. 23. Baeyer: Ebendas. Bd. 127, S. 211.

Digitized by Google

Wasser gelöst mit Chlorbarium gefällt wird; durch Zersetzung des Barytsalzes mit Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrats bei 60⁰ wird Violursäure, $C_8H_3N_3O_8 + 2HO$, in wasserhaltenden glänzenden gelblichen Rhombenoctaëdern erhalten; sie löst sich schon in kaltem, leicht in kochendem Wasser und ist auch in Weingeist löslich.

Die Säure wird beim Erhitzen zersetzt, ihre Lösung schimmelt beim Stehen an der Luft, durch Salpetersäure wird sie in Nitrobarbitursäure, durch Brom in Brombarbitursäure verwandelt; durch Schwefelwasserstoff oder Jodwasserstoff wird sie zu Uramil reducirt; mit schwefligsaurem Ammoniak erwärmt giebt sie thionursaures Salz. Beim Erhitzen mit Kalilauge bildet sich Nitrosomalonsäure ($C_6H_3(NO_2)O_8$) (s. S. 525) und Harnstoff.

Die Nitrosobarbitursäure verbindet sich mit den Basen und zersetzt die essigsauren Salze; sie bildet neutrale Salze, $MO . C_8H_2N_3O_7$, welche schön blau, roth oder violett gefärbt sind.

Violursaures Kali, $KO . C_8H_2N_3O_7 + 4HO$, krystallisirt in blauen Säulen, die sich in Wasser mit veilchenblauer Farbe lösen; Kalilauge färbt die Lösung roth. Beim Lösen des Kalisalzes in heisser concentrirter Salzsäure bildet sich ein in farblosen Säulen krystallisirendes violursaures Salz $2(KCl.C_8H_3N_3O_8) + HCl + 12HO$, welches sich leicht in Wasser löst, und mit Kali neutralisirt wieder violursaures Kali giebt.

Das Natronsalz krystallisirt in rothen Nadeln, es ist in Wasser leicht löslich.

Das Ammoniaksalz, $NH_4O . C_8H_2N_3O_7$, krystallisirt in dunkelblauen Säulen.

Das Kalksalz bildet ziegelrothe Krystalle; das Magnesiasalz, $MgO . C_8H_2N_3O_7 + 6HO$, bildet purpurrothe glänzende Säulen, welche beim Trocknen ziegelroth werden. Das Bleisalz, $PbO . C_8H_2N_3O_7 + 4HO$, wird durch Fällen des Kalisalzes mit essigsaurem Blei erhalten, es ist ein rother krystallinischer Niederschlag.

Violursaures Eisenoxydul wird aus der wässerigen Lösung durch Zusatz von Weingeist in rothen, metallisch glänzenden Krystallen erhalten.

Nitrosobarbitursäure verbindet sich mit Nitrobarbitursäure zu einer Verbindung, dem Violantin, $C_{16}H_6N_6O_{18} + 8HO$, oder getrocknet $C_8H_3(NO_4)N_2O_6 + C_8H_3(NO_2)O_6$. Diese Verbindung [2]) bildet sich auch bei der Oxydation von Hydurilsäure mit Salpetersäure, sowie bei der Reduction von Nitrobarbitursäure durch Erhitzen mit Glycerin; in beiden Fällen kommen die beiden Bestandtheile hier im Entstehungsmoment zusammen. Man erhält die Verbindung direct durch Vermischen von heisser concentrirter Lösung der beiden Säuren, der Dilitursäure und Violursäure. Das Violantin verhält sich diesen beiden Säuren gegenüber wie Alloxantin zu Alloxan und Dialursäure.

---

[1]) Baeyer: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 127, S. 199. — [2]) Baeyer: Ebend. S. 223.

Digitized by Google

Das Violantin ist ein gelblichweisses krystallinisches Pulver; es verliert bei 120° 8 At. Wasser; es löst sich in Wasser und wässerigem Weingeist; beim Umkrystallisiren besonders aus Wasser zerfällt es in die beiden Bestandtheile. Durch reducirende Körper wird es zu Nitrosobarbitursäure oder zu Uramil; durch Oxydation wird es zunächst in Nitrobarbitursäure verwandelt. Mit gelöstem Chlormetall oder schwefelsaurem Salz versetzt wird nitrobarbitursaures Salz abgeschieden, während Violursäure in Lösung bleibt; essigsaures Kupfer giebt einen olivengrünen Niederschlag, wie es scheint ein Doppelsalz oder ein Gemenge von nitrobarbitursaurem und nitrosobarbitursaurem Kupfer.

Bibarbitursäure.

Zersetzungsproduct der Barbitursäure durch Erhitzen [1]). Zusammensetzung: $C_{16}H_6N_4O_{10}$; es enthält danach die Elemente der Barbitursäure minus 2 HO: $2(C_8H_4N_2O_6) = C_{16}H_6N_4O_{10} + 2HO$.

Es wird durch Erhitzen von trockner Barbitursäure für sich oder mit Glycerin erhalten; es bildet sich hierbei aber zugleich etwas Kohlensäure und Ammoniak; der erhitzte Rückstand giebt in Kalilauge gelöst und mit Salzsäure gefällt die Bibarbitursäure als weisses krystallinisches Pulver, welches sich kaum in Wasser löst und beim Erhitzen sich zersetzt, ohne zu schmelzen. Beim Erhitzen mit wässerigem Brom bilden sich gelbe Krystalle von Bromwasserstoff-Bibrombibarbitursäure, aus welcher Verbindung beim Erhitzen mit Wasser oder Weingeist die Bibrombibarbitursäure in grossen farblosen, wasserhaltenden Krystallen sich abscheidet: $C_{16}H_4Br_2N_4O_{10} + 2HO$.

Die Bibarbitursäure ist eine zweibasische Säure; die Säure löst sich in den wässerigen Alkalien; Weingeist scheidet aus diesen Lösungen neutrales Salz ab, auf Zusatz von Essigsäure bildet sich saures Salz. Das saure Kalisalz ist ein amorphes, in Wasser unlösliches Pulver; das saure Ammoniaksalz, $NH_4O . C_{16}H_5N_4O_9$, bildet klare farblose Krystallnadeln, die kaum in Wasser löslich sind.

Nitrosomalonsäure.

Zusammensetzung: $C_6H_3NO_{10}$, oder $C_6H_3(NO_2)O_8$ [2]). Die Säure wird durch Erwärmen von Violursäure mit überschüssiger Kalilauge von 1,2 specif. Gewicht erhalten; das nitrosomalonsaure Kali scheidet sich, nachdem die Lösung mit Essigsäure gesättigt ist, auf Zusatz von hinreichend Alkohol als eine ölige, allmählich krystallinisch werdende Masse ab. Durch Fällen mit Silberlösung, und Zersetzen des Silbersalzes durch Salzsäure wird die Säure rein erhalten; sie krystallisirt in glänzenden Nadeln, welche Krystallwasser enthalten und an der Luft bald verwittern.

---

[1]) Baeyer: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 130, S. 145. — [2]) Baeyer: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 131, S. 292 u. 295.

Digitized by Google

Die Säure löst sich leicht in Wasser; beim Kochen mit Wasser zerfällt sie in Blausäure, Kohlensäure und Wasser ($C_2NH + 4CO_2 + 2HO$); beim Erhitzen schmilzt sie und explodirt dann heftig; durch Behandeln mit Natriumamalgam wird sie zu Amidomalonsäure (s. unten) reducirt. Die Nitrosomalonsäure ist eine zweibasische Säure, $2MO . C_6H(NO_2)O_6$.

Das Kalisalz, $2KO . C_6H(NO_2)O_6 + HO$, krystallisirt in farblosen Blättchen, die sich leicht in Wasser lösen, und durch Weingeist gefällt werden; sie verpuffen beim Erhitzen unter Bildung von Cyankalium.

Die Lösung von nitrosomalonsaurem Kali wird durch die Lösungen der Erdalkalien und der meisten schweren Metalle gefällt.

Das Bleisalz, $2PbO . C_6H(NO_2)O_6 + 2HO$, wird als krystallinischer Niederschlag erhalten, der sich in kochendem Wasser nur wenig löst und bei 110° kein Krystallwasser verliert.

Das Silbersalz, $2AgO . C_6H(NO_2)O_6 + HO$, ist ein weisser, anfangs amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Das Salz schwärzt sich am Licht.

Die wässerige Lösung von nitrosomalonsaurem Kali giebt mit Natriumamalgam behandelt das Salz der Amidomalonsäure, $C_6H_5NO_8$, oder $C_6H_3(NH_2)O_8$; die freie Säure, aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, krystallisirt beim Abdampfen der wässerigen Lösung in glänzenden Säulen, welche im Vacuum Krystallwasser abgeben. Die Säure löst sich in kaltem Wasser; sie wird durch Weingeist gefällt. Sie zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure und Glycolin ($C_2O_4 + C_4H_5NO_4$). Durch Oxydationsmittel wird sie zerstört; aus alkalischer Kupferlösung scheidet sie beim Erhitzen Kupferoxydul ab; mit wässerigem Jod bildet sich Mesoxalsäure ($C_6H_2O_{10}$) neben Jodammonium und Jodwasserstoff.

Die amidomalonsauren Alkalien sind krystallisirbar, in Wasser löslich und werden durch Alkohol aus dieser Lösung abgeschieden; der Baryt und das Kalksalz sind krystallisirbar und in heissem Wasser löslich. Das Bleisalz, $PbO . C_6H_4NO_7$, ist ein krystallinischer Niederschlag. Essigsaures Kupferoxyd giebt mit amidomalonsaurem Kali einen blauen, Silbersalz einen weissen krystallinischen Niederschlag.

Uroxansäure.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{10}N_4O_{12}$. Diese Säure bildet sich bei Einwirkung von Kalilauge auf Harnsäure aus dieser durch Aufnahme von 6 Atom Wasser[1]:

Die Uroxansäure, aus dem Kalisalz durch Salzsäure abgeschieden, bildet farblose, durchsichtige tetraëdrische Krystalle oder Nadeln, die sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, nicht in Weingeist lösen. Die Säure verliert etwas über 100° erhitzt Wasser und Kohlen-

[1]) Städeler: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 78, S. 286; Bd. 80, S. 119.

Digitized by Google

säure; längere Zeit auf 130° erhitzt bildet sich eine gelbe hygroskopische Masse, das Uroxil. Beim Kochen von Uroxansäure mit Wasser findet Entwickelung von Kohlensäure statt. Beim Erwärmen mit Salpetersäure bildet sich ein krystallisirbarer Körper.

Von den uroxansauren Salzen wird das Kalisalz bei längerem Kochen von Harnsäure mit concentrirter Kalilauge und wochenlangem Stehenlassen der Masse erhalten. Es krystallisirt in perlmutterglänzenden, grossen, neutral reagirenden Tafeln, $2KO . C_{10}H_8N_4O_{10} + 6HO$; es löst sich schon in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, durch Weingeist wird es gefällt; bei 100° verliert es 6 At. Wasser.

Die Lösung von Uroxansäure in Ammoniak giebt mit Chlorbarium oder Chlorcalcium gemischt auf Zusatz von Alkohol krystallinische Niederschläge von Baryt- oder Kalksalz.

Das Bleisalz, $2PbO . C_{10}H_8N_4O_{10}$, durch doppelte Zersetzung erhalten, bildet atlasglänzende, in Wasser unlösliche Schuppen.

Das Silbersalz fällt in weissen Flocken nieder, die sich am Licht oder beim Erhitzen färben.

Parabansäure.

Oxalylharnstoff. Zersetzungsproduct der Harnsäure und des Alloxans [1]). Zusammensetzung: $C_6H_2N_2O_6$. Diese Säure bildet sich bei der Oxydation von Harnsäure mittelst Salpetersäure oder mit Braunstein und Schwefelsäure, sowie beim Erhitzen von Alloxan mit Salpetersäure, oder von Alloxantin mit Schwefelsäure, und endlich beim Behandeln von Guanin oder Xanthin mit chlorsaurem Kali und Salzsäure.

Zur Darstellung von Parabansäure wird Harnsäure in 8 Thln. mässig starker Salpetersäure gelöst, die Lösung abgedampft und die Lauge stark abgekühlt; die abgeschiedene Krystallmasse wird auf einem porösen Ziegelsteine getrocknet und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Die Parabansäure bildet farblose dünne Blättchen oder monoklinische Prismen, welche sich leicht, besonders in der Wärme, in Wasser und Alkohol lösen, in Aether nicht löslich sind. Die Säure färbt sich bei 100° röthlich, schmilzt bei stärkerer Hitze und lässt sich vorsichtig erhitzt unzersetzt sublimiren. Rasch erhitzt zersetzt sie sich theilweise unter Entwickelung von Blausäure. Sie wird nicht durch Kochen mit Wasser oder mit wässerigen Säuren zersetzt. Schwefelwasserstoff wirkt nicht zersetzend ein; bei Einwirkung von Zink und verdünnter Salzsäure bildet sich Oxalantin-Zink, und besonders in der Wärme Oxalsäure und Harnstoff. Beim Kochen mit wässerigen Alkalien zerfällt die Parabansäure in Oxalsäure und Harnstoff:

[1]) Liebig und Wöhler: Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 26, S. 285.

Digitized by Google

$$\underbrace{C_6H_2N_2O_6}_{\text{Parabansäure}} + 4\,HO = \underbrace{C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsäure}} + \underbrace{C_2H_4N_2O_2}_{\text{Harnstoff}}$$

Parabansäure löst sich in wässerigem Ammoniak, aus der farblosen neutralen Lösung scheiden sich beim Stehen in der Kälte nach einiger Zeit, nach dem Sieden sogleich, Nadeln von oxalursaurem Ammoniak ab; die Bildung der letzteren erfolgt hier unter Aufnahme von Wasser:

$$\underbrace{C_6H_2N_2O_6}_{\text{Parabansäure}} + NH_3 + 2\,HO = \underbrace{NH_4O\,.\,C_6H_3N_2O_7}_{\text{Oxalursaures Ammon}}$$

Kohlensaurer Kalk verwandelt ähnlich die Parabansäure in Oxalursäure.

Mit Anilin bei Abschluss von Wasser erhitzt vereinigt sich die Parabansäure direct zu Oxaluranilid $= C_{18}H_9N_3O_6$, oder $C_6H_2N_2O_6\,.\,C_{12}H_7N$.

Verbindungen der Parabansäure mit Basen sind nicht bekannt, ausgenommen die Verbindung mit Silberoxyd: $2\,AgO\,.\,C_6N_2O_4 + HO$, welche aus einer warmen Lösung der Säure auf Zusatz von salpetersaurem Silber sich krystallinisch abscheidet; bei 130° geht 1 At. Wasser fort. Mit Jodmethyl in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt bildet Parabansäure Dimethylparabansäure, $C_{10}H_6N_2O_6$, oder $C_6(C_2H_3)_2N_2O_6$, welche mit dem aus Caffeïn durch Einwirkung von Salpetersäure oder wässerigem Chlor erhaltenen Nitrotheïn oder Cholesterophan identisch ist.

Die Methylparabansäure, $C_6H(C_2H_3)N_2O_6$, ist noch nicht direct dargestellt, sondern nur durch Zersetzung von Kreatin mit salpetriger Säure und Kochen der so erhaltenen Base mit Salzsäure (s. unter Kreatin).

Jodhaltendes Jodäthyl mit Parabansäure in weingeistiger Lösung 6 bis 7 Tage auf 100° in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt giebt beim Abdampfen zuerst Oxalsäure und saures oxalsaures Ammoniak, später scheiden sich grosse, grüne, metallisch glänzende, im durchfallenden Licht braun erscheinende Krystalle aus, deren Zusammensetzung die Formel $C_{18}H_{17}NO_{10}J_2$ giebt; sie lösen sich kaum in Wasser, leicht in Weingeist und Aether, sie schmelzen beim Erhitzen, wobei sich Jod verflüchtigt und Jodammonium und Oxalsäure entsteht [1]).

Parabansäure verbindet sich mit Harnstoff, die Verbindung $C_6H_2N_2O_6\,.\,C_2H_4N_2O_2$ bildet spröde rhombische Tafeln [2]).

Oxalantin.

Die Leukotursäure von Schlieper ist nach Baeyer identisch mit dem Oxalantin von Limpricht [3]). Seine Zusammensetzung ist: $C_{12}H_4N_4O_{10} + 2\,HO$.

---

[1]) Hlasiwetz: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 103, S. 200. — [2]) Loschmidt: Jahresber. 1865, S. 658. — [3]) Schlieper: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 56, S. 1. Limpricht: Ebendas. Bd. 111, S. 133. Baeyer: L. Gmelin's Handbuch. Supplem.-Bd. 1, S. 657.

Digitized by Google

Es bildet sich beim fortgesetzten Einkochen von Alloxan oder Alloxansäure mit Wasser, und bleibt zurück beim Auflösen des syrupartigen oder gummiartigen Rückstandes im Wasser. Aus Parabansäure wird es durch Behandeln mit Zink und verdünnter Schwefelsäure dargestellt; das weisse Oxalantin-Zink wird in kochendem Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt; aus der siedend filtrirten Flüssigkeit krystallisirt Oxalantin, während Oxalsäure in der Mutterlauge bleibt.

Das Oxalantin bildet weisse, harte Krystalle, die in Wasser schwierig, in Weingeist und Aether nicht löslich sind; die Lösung reagirt schwach sauer. Die Krystalle verlieren bei 150⁰ nur 1 At. Wasser unter anfangender Zersetzung. Sie werden durch Kochen mit Bleisuperoxyd und Wasser oder mit verdünnter Salpetersäure nicht zersetzt; beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd oder salpetersaurem Silber und Wasser findet erst auf Zusatz von Ammoniak Reduction der Metalle statt. Oxalantin löst sich leicht in kaustischen und kohlensauren Alkalien, beim Abdampfen krystallisirt oxalursaures Salz; hierbei muss Sauerstoff aufgenommen werden, oder wahrscheinlich entsteht zugleich eine wasserstoffreichere oder sauerstoffärmere Verbindung, vielleicht Lantanursäure:

$$\underbrace{C_{12}H_4N_4O_{10}}_{\text{Oxalantin}} + 4\,HO = \underbrace{C_6H_4N_2O_8}_{\text{Oxalursäure}} + \underbrace{C_6H_4N_2O_6}_{\text{Lantanursäure}}$$

Oxalursäure.

Zusammensetzung: $C_6H_4N_2O_8$. Die Säure [1]) findet sich mit Ammoniak verbunden im menschlichen Harn und kann daraus durch Schütteln mit Kohle und Ausziehen derselben mit kochendem Weingeist erhalten werden. Die Oxalursäure kann aus Alloxan oder Alloxantin durch Einwirkung von Ammoniak, oder durch Einwirkung von essigsauren oder kohlensauren Alkalien unter Zusatz von etwas Blausäure, sowie aus Guanin und Xanthin durch Behandeln mit chlorsaurem Kali und Salzsäure dargestellt werden [2]); sie bildet sich leicht aus Parabansäure durch Aufnahme der Elemente des Wassers.

Zur Darstellung von Oxalursäure wird die Auflösung von Harnsäure in sehr verdünnter Salpetersäure nach dem Erkalten mit Ammoniak übersättigt und abgedampft, worauf oxalursaures Ammoniak krystallisirt.

Das gleiche Salz wird durch Kochen von Parabansäure mit wässerigem Ammoniak erhalten. Zur Abscheidung der Säure wird das Ammoniaksalz in wenig heissem Wasser gelöst mit Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt, worauf sich beim raschen Abkühlen Oxalursäure als krystallinisches Pulver abscheidet.

---

[1]) Liebig und Wöhler: Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 26, S. 287; Schunck: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 100, S. 125. — [2]) Strecker: Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 113, S. 53; Bd. 118, S. 156.

Die Oxalursäure ist weiss, krystallinisch, schwer löslich in kaltem Wasser, sie reagirt sauer, für sich oder nach Zusatz von Basen längere Zeit mit Wasser gekocht zerfällt sie in Oxalsäure und Harnstoff (daher der Name):

$$\underbrace{C_6H_4N_2O_8}_{\text{Oxalursäure}} + 2\,HO = \underbrace{C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsäure}} + \underbrace{C_2H_4N_2O_2}_{\text{Harnstoff}}$$

Die Oxalursäure verbindet sich mit den Basen, sie neutralisirt auch die Alkalien vollständig. Die oxalursauren Salze sind $MO \,.\, C_6H_3N_2O_7$; sie können durch Sättigen der Säure dargestellt werden, und lassen sich auch leicht durch Erhitzen von Alloxan mit wässerigen kohlensauren Alkalien unter Zusatz von etwas Blausäure erhalten; es scheidet sich hierbei zuerst dialursaures Salz ab, und aus dem Filtrat krystallisirt beim Abdampfen das oxalursaure Salz.

Oxalursaures Kali, $KO \,.\, C_6H_3N_2O_7$, ist krystallisirbar, es ist wenig in kaltem, reichlich in kochendem Wasser löslich.

Das Natronsalz, $NaO \,.\, C_6H_3N_2O_7$, ist gelblich, schwieriger in Wasser löslich als das Kalisalz.

Oxalursaures Ammoniumoxyd, $NH_4O \,.\, C_6H_3N_2O_7$, bildet seideglänzende Nadeln, die sich schwierig in kaltem, leicht in heissem Wasser lösen.

Oxalursaurer Kalk, $CaO \,.\, C_6H_3N_2O_7 + 2\,HO$, durch doppelte Zersetzung aus dem Kalisalz und Chlorcalcium dargestellt, krystallisirt in farblosen Nadeln, welche sich in nahe 500 Thln. kaltem und 20 Thln. kochendem Wasser lösen, und bei 120^0 getrocknet wasserfrei sind.

Das Barytsalz, $BaO \,.\, C_6H_3N_2O_7 + 2\,HO$, krystallisirt in Nadeln, die sich in 600 Thln. kaltem und 55 Thln. kochendem Wasser lösen und ihr Krystallwasser bei 130^0 verlieren.

Oxalursaures Silberoxyd, $AgO \,.\, C_6H_3N_2O_7$. Der durch Fällen von Kalisalz mit Silbernitrat erhaltene Niederschlag löst sich in kochendem Wasser, beim Erkalten scheidet sich das Silbersalz in seideglänzenden feinen Nadeln ab.

Oxaluramid, Oxalan, $C_6H_5N_3O_6$ oder $C_6H_3N_2O_6 \,.\, H_2N$. Das Amid der Oxalursäure [1]) bildet sich bei Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Alloxan bei Gegenwart von etwas Blausäure; es scheidet sich aus verdünnten Lösungen hierbei als weisser Niederschlag ab, während die gleichzeitig gebildeten Ammoniaksalze von Dialursäure und Kohlensäure in Lösung bleiben:

$$2\,\underbrace{C_8H_2N_2O_8}_{\text{Alloxan}} + NH_3 + 2\,HO = \underbrace{C_6H_5N_3O_6}_{\text{Oxalan}} + \underbrace{C_8H_4N_2O_8}_{\text{Dialursäure}} + C_2O_4$$

---

[1]) Liebig: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 108, S. 216; Rosing und Schischkoff: Ebend. Bd. 106, S. 255; Strecker: Ebend. Bd. 113, S. 47.

Digitized by Google

Das Oxaluramid ist ein weisses krystallinisches Pulver, welches sich nicht in kaltem Wasser löst; aus seiner Lösung in Schwefelsäurehydrat wird es durch Wasser unverändert gefällt; beim Kochen mit Wasser verwandelt es sich zuerst in oxalursaures Ammoniak, welches dann weiter in oxalsaures Ammoniak und Harnstoff zerfällt. Kalte Kalilauge löst das Oxaluramid ohne Zersetzung, kochende Kalilauge zersetzt es in ähnlicher Weise wie Wasser.

Lantanursäure.

Allantursäure. Glyoxalylharnstoff[1]). Zusammensetzung: $C_6H_4N_2O_6$. Dieses Product wird durch Oxydation von Harnsäure mit Ferridcyankalium in alkalischer Lösung erhalten, wobei sich zugleich Allantoïn bildet, sowie durch Kochen von Allantoïn mit Salzsäure oder Salpetersäure, wobei zugleich Harnstoff entsteht:

$$\underbrace{C_8H_6N_4O_6}_{\text{Allantoïn}} + 2\,HO = \underbrace{C_6H_4N_2O_6}_{\text{Lantanursäure}} + \underbrace{C_2H_4N_2O_2}_{\text{Harnstoff}}$$

Hydantoïn giebt mittelst Salpetersäure oxydirt Allantursäure:

$$\underbrace{C_6H_4N_2O_4}_{\text{Hydantoïn}} + 2\,O = \underbrace{C_6H_4N_2O_6}_{\text{Allantursäure}}$$

Beim Behandeln von Allantoïn mit Natriumamalgam[2]) bildet sich wenig Lantanursäure neben Harnstoff und Glycoluril. Bei Einwirkung von Jodwasserstoff auf Alloxansäure bildet sich auch Lantanursäure, hauptsächlich aber Hydantoïn.

Zur Darstellung der Lantanursäure aus Harnsäure wird diese in etwa 30 Thln. kalihaltendem Wasser gelöst und die warme Flüssigkeit mit gepulvertem Ferridcyankalium versetzt, wobei sich Ferrocyankalium löst und saures Kalisalz von unveränderter Harnsäure sich abscheidet; durch Zusatz von etwas Kalihydrat wird die Harnsäure gelöst und dann wieder rothes Blutlaugensalz zugesetzt, bis alle Harnsäure oxydirt ist, und daher auf Zusatz von Salzsäure zu einer Probe der Flüssigkeit sich nicht mehr Harnsäure abscheidet. Zu 10 Thln. Harnsäure werden hierbei etwa 6 Thle. Kalihydrat und 41 Thle. Ferridcyankalium verbraucht. Die alkalische Flüssigkeit wird mit Salpetersäure nahezu gesättigt, worauf sich beim Stehen unreines Allantoïn abscheidet; das Filtrat wird darauf nach dem Ansäuren mittelst Salpetersäure mit Bleinitrat gefällt, die abfiltrirte Flüssigkeit mit schwefelsaurem Kali versetzt, um alles Blei zu fällen, worauf die Lösung mit Kali neutralisirt und eingedampft wird; nach Trennung der so erhaltenen Krystalle fällt absoluter Alkohol aus

---

[1]) Schlieper: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 67, S. 216; Bd. 73, S. 225, Pelouze: Ebendas. Bd. 44, S. 106. Baeyer: Ebendas. Bd. 117, S. 178; Bd. 119, S. 126. — [2]) Rheineck: Ebendas. Bd. 134, S 219.

Digitized by Google

der Mutterlauge unreines lantanursaures Kali; das in Wasser gelöste Salz wird mit Bleizucker gefällt; der Niederschlag ist hauptsächlich oxalsaures Salz, aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von Ammoniak lantanursaures Blei, welches in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzt beim Verdampfen Lantanursäure giebt.

Leichter wird diese Säure erhalten durch Erhitzen von Allantoïn mit Salpetersäure oder Salzsäure, und Ausziehen des beim Eindampfen im Wasserbad bleibenden Rückstandes mit Alkohol, wobei die Lantanursäure ungelöst zurückbleibt.

Die Allantursäure ist eine weisse amorphe Masse, sie ist zerfliesslich, aber nicht in Weingeist löslich; die Lösung reagirt sauer. Sie verbindet sich mit Basen; die neutralen Salze sind $2\,MO\ .\ C_6H_2N_2O_4$.

Das aus Harnsäure mittelst Ferridcyankalium in alkalischer Lösung dargestellte lantanursaure Kali ist ein vierfachsaures Salz: $KO\ .\ C_{12}H_8N_4O_{12} + 3\,HO$; es krystallisirt aus der wässerigen Lösung nach Zusatz von Alkohol in weissen glänzenden Krystallen, die sich in 9 bis 10 Thln. kaltem Wasser, nicht in Weingeist lösen.

Die wässerige Lösung dieses Salzes giebt mit Kali neutralisirt beim Abdampfen eine syrupartige Masse.

Die wässerige Lösung des sauren Kalisalzes giebt mit Ammoniak neutralisirt durch Fällen mit Bleizucker das Bleisalz: $2\,PbO\,.\,C_6H_2N_2O_4$. als ein weisses glänzendes Pulver, welches sich nur in heissem Wasser etwas löst, in Essigsäure und Bleiessig aber leicht löslich ist.

Diffluan hat Schlieper [1]) einen sehr zerfliesslichen Körper, dieser Eigenschaft wegen, genannt, dem er die Formel $C_6H_4N_2O_5$ gab, und der beim anhaltenden Kochen einer wässerigen Lösung von Alloxansäure neben Leucotursäure entsteht. Seinen Eigenschaften nach ist das Diffluan wohl nur unreine Lantanursäure.

Allitursäure.

Zersetzungsproduct des Alloxantins [2]). Zusammensetzung: $C_{12}H_6N_4O_8$; vielleicht eine gepaarte Verbindung von Allantursäure plus Hydantoïn, $C_6H_2N_2O_4 + C_6H_4N_2O_4$. Es bildet sich beim raschen Eindampfen einer wässerigen, mit überschüssiger Salzsäure versetzten Lösung von Alloxantin; beim Erkalten scheidet sich unreine Allitursäure ab; nach dem Behandeln mit Salpetersäure, welche das beigemengte Alloxantin entzieht, wird der Rückstand in dem etwa 20fachen heissen Wasser gelöst, worauf beim Erkalten sich Allitursäure als gelblichweisses, voluminöses Pulver absetzt.

Die Allitursäure löst sich in Schwefelsäurehydrat ohne Zersetzung; durch Salpetersäure wird sie selbst beim Erhitzen nicht zerlegt; beim Kochen mit Kalilauge löst sie sich unter Entwickelung von Ammoniak

---

[1]) Annal. d. Chem u. Pharm. Bd. 56, S. 5. Vgl. Baeyer: Ebendas. Bd. 119, S. 127. — [2]) Baeyer: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 130, S. 161.

Digitized by Google

Allantoïn.

Amniossäure. Allantoïssäure[1]. Ein krystallinischer Bestandtheil der Allantoïsflüssigkeit der Kühe, und des Harns der Kälber, welcher zuweilen auch im Harn der Hunde vorkommt, und durch Oxydation der Harnsäure mittelst Hyperoxyden oder Ozon erhalten wird, von Liebig und Wöhler zuerst künstlich dargestellt und von ihnen genauer untersucht wurde. Zusammensetzung: $C_8H_6N_4O_6$. Seine Bildung durch Oxydation neben Harnstoff und Oxalsäure zeigt das nachstehende Schema:

$$\underbrace{2(C_{10}H_4N_4O_6)}_{\text{Harnsäure}} + 4\,O + 10\,HO = \underbrace{C_8H_6N_4O_6}_{\text{Allantoïn}} + \underbrace{2\,C_2H_4N_2O_2}_{\text{Harnstoff}} + \underbrace{2\,C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsäure}}$$

Das Allantoïn krystallisirt in wasserhellen, glasglänzenden Nadeln oder Prismen, die geruch- und geschmacklos sind und sich ziemlich schwer in kaltem, viel leichter in kochendem Wasser (in 30 Thln.) lösen, in Alkohol ziemlich leicht löslich, in Aether aber unlöslich sind.

Das Allantoïn wird aus der Allantoïschen Flüssigkeit oder aus dem Harn am besten noch säugender Kälber durch Eindampfen bis zum Syrup dargestellt; die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystalle werden durch Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren gereinigt.

Aus Harnsäure wird Allantoïn erhalten durch Kochen mit Wasser unter Zusatz von Bleihyperoxyd oder Manganhyperoxyd, so lange diese noch reducirt werden; beim Abdampfen des Filtrats krystallisirt Allantoïn, während Harnstoff in der Mutterlauge bleibt.

Allantoïn wird auch beim Kochen von alkalischer Harnsäurelösung mit Ferridcyankalium erhalten, und scheidet sich nach Zusatz von etwas Salpetersäure ab (s. bei Lantanursäure S. 531).

Allantoïn wird beim Erhitzen zersetzt; Ozon wirkt kaum darauf ein; bei längerem Digeriren mit Bleihyperoxyd und Wasser zerfällt es in Harnstoff und Lantanursäure; auch beim Erhitzen mit Salpetersäure bildet sich Lantanursäure neben salpetersaurem Harnstoff; ähnliche Zersetzung bewirken Salzsäure und andere wässerige Säuren. Beim Erhitzen von Allantoïn mit Wasser auf 120° bis 140° bildet sich neben Allantursäure durch weiteres Zerfallen des Harnstoffs Ammoniumcarbonat. Beim Erhitzen mit Schwefelsäurehydrat entsteht Ammoniaksalz, Kohlensäure und Kohlenoxyd. Mit Jodwasserstoffsäure erhitzt giebt Allantoïn Harnstoff und Hydantoïn (s. S. 535); beim Behandeln mit natriumarmem Natriumamalgam zerfällt es durch Reduction in Glycoluril (S. 534), zugleich bilden sich auch Harnstoff, Allantursäure und etwas Hydantoïn. In Kali-

[1] Liebig u. Wöhler: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 26, S. 244. Wöhler: Ebendas. Bd. 70, S. 229; Bd. 88, S. 100. Pelouze: Ebendas. Bd. 48, S. 107. Schlieper: Ebendas. Bd. 67, S. 216. Limpricht: Ebendas. Bd. 88, S. 94. Baeyer: Ebendas. Bd. 117, S. 178; Bd. 130, S. 163; Bd. 136, S. 276.

Digitized by Google

lauge gelöst geht das Allantoïn bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in Hydantoïnsäure über, welche Säure bei weiterer Einwirkung in Lantanursäure und Harnstoff zerfällt. Beim Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser wird Allantoïn sogleich zersetzt, zuerst entsteht Lantanursäure und Harnstoff, und durch Zersetzung dieser Körper Hydantoïnsäure, Oxalsäure, Kohlensäure und Ammoniak. In Berührung mit Hefe und Wasser bei 30° giebt Allantoin Harnstoff und Ammoniaksalze von Oxalsäure, Kohlensäure und einer nicht näher bestimmten syrupartigen Säure.

Allantoïn löst sich in wässerigen kohlensauren Alkalien, ohne sich damit zu verbinden; es löst einige schwere Metalloxyde und bildet damit meistens amorphe Verbindungen.

Beim Kochen von wässerigem Allantoin mit Zinkoxyd oder Cadmiumoxyd und Eindampfen des Filtrats scheiden sich aus der von den Allantoïnkrystallen abgegossenen Mutterlauge auf Zusatz von Alkohol Verbindungen ab: $2\,ZnO\,.\,C_8H_5N_4O_5$, und $CdO\,.\,C_8H_5N_4O_5$.

Beim Kochen von Bleioxyd mit Allantoïn und Wasser setzt sich beim Abdampfen des Filtrats eine krystallinische Verbindung $3\,PbO\,.\,2\,C_8H_5N_4O_5$ ab. Die ähnliche dargestellte Kupferverbindung, $CuO\,.\,3\,C_8H_5N_4O_5$ enthaltend, bildet grüne Krystalle.

Beim Kochen von Allantoïnlösung mit überschüssigem Quecksilberoxyd und Wasser setzt das Filtrat eine weisse Verbindung, $5\,HgO\,.\,3\,C_8H_5N_4O_5$, ab; die Mutterlauge diese Verbindung hinterlässt beim Eindampfen eine durchsichtige amorphe Masse, $3\,HgO\,.\,5\,C_8H_5N_4O_5$, welcher Wasser etwas Allantoïn entzieht und dann ein weisses Pulver, $4\,HgO\,.\,3\,C_8H_5N_4O_5$, zurücklässt.

Beim Fällen von Allantoïnlösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd scheidet sich $5\,HgO\,.\,2\,C_8H_5N_4O_5$ ab.

Aus der wässerigen Lösung von Allantoïn fällt mit salpetersaurem Silber auf Zusatz von Ammoniak $AgO\,.\,C_8H_5N_4O_5$ als ein weisses schimmerndes, amorphes Pulver ab.

Glycoluril[1]).

Zusammensetzung: $C_8H_6N_4O_4$. Es bildet sich, wenn eine wässerige Lösung von Allantoïn allmählich mit Natriumamalgam (nicht mehr als 0,01 Natrium haltend) versetzt und zugleich durch Zusatz von Schwefelsäure die Flüssigkeit immer schwach sauer erhalten wird. Das Glycoluril scheidet sich in durchsichtigen farblosen Octaëdern oder Nadeln ab. Es bildet sich hier durch Entziehung von Sauerstoff unter Bildung von Wasser:

$$\underbrace{C_8H_6N_4O_6}_{\text{Allantoïn}} + 2\,H = \underbrace{C_8H_6N_4O_4}_{\text{Glycoluril}} + 2\,HO$$

---

[1]) Rheineck: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 134, S. 219. Baeyer: Ebendaselbst Bd. 136, S. 276.

Glycoluril ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, sowie in wässerigem Ammoniak und in concentrirten Säuren. Es zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Säuren in Hydantoïn und Harnstoff; beim Kochen mit Barytwasser spaltet es sich in Hydantoïnsäure und Harnstoff, welcher letztere dann sich weiter in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt:

$$\underbrace{C_8H_6N_4O_4}_{\text{Glycoluril}} + 2\,HO = \underbrace{C_6H_4N_2O_4}_{\text{Hydantoïn}} + \underbrace{C_2H_4N_2O_2}_{\text{Harnstoff}}$$

Die wässerige Lösung von Glycoluril giebt mit ammoniakalischer Lösung von salpetersaurem Silber einen gelben flockigen Niederschlag, $2\,AgO\,.\,C_8H_4N_4O_2$.

Hydantoïn.

Glycolylharnstoff. Zusammensetzung: $C_6H_4N_2O_4$. Dieser Körper bildet sich beim Erhitzen von Allantoïn oder Alloxansäure mit Jodwasserstoffsäure, sowie beim Kochen von Glycoluril mit wässeriger Säure, oder beim Erwärmen von Chloracetyl- oder Bromacetylharnstoff mit alkoholischem Ammoniak [1]):

$$\underbrace{C_8H_4N_2O_{10}}_{\text{Alloxansäure}} + 2\,HJ = \underbrace{C_6H_4N_2O_4}_{\text{Hydantoïn}} + C_2O_4 + 2\,HO + 2\,J$$

$$\underbrace{C_8H_6N_4O_6}_{\text{Allantoïn}} + 2\,HJ = C_6H_4N_2O_4 + \underbrace{C_2H_4N_2O_2}_{\text{Harnstoff}} + 2\,J$$

$$\underbrace{C_8H_6N_4O_4}_{\text{Glycoluril}} + 2\,HO = C_6H_4N_2O_4 + \underbrace{C_2H_4N_2O_2}_{\text{Harnstoff}}$$

$$\underbrace{C_6H_5ClN_2O_4}_{\text{Chloracetylharnstoff}} + NH_3 = C_6H_4N_2O_4 + NH_4Cl$$

Hydantoïn bildet farblose spiessförmige Krystalle, die süss schmecken und neutral reagiren; sie lösen sich in kaltem, leichter in heissem Wasser; sie schmelzen bei 206° und erstarren bei 157° krystallinisch. Beim stärkeren Erhitzen wird Hydantoïn zersetzt, ebenso beim Kochen mit Salpetersäure, aber nicht mit Salzsäure.

Beim Kochen mit Barytwasser geht es unter Wasseraufnahme in Hydantoïnsäure über. Die wässerige Lösung giebt mit salpetersaurem Silber und Ammoniak versetzt einen weissen Niederschlag von Hydantoïn-Silber, $AgO\,.\,C_6H_4N_2O_4 + HO$.

Aethylhydantoïn [2]), $C_{10}H_8N_2O_4 = C_6H_3(C_4H_5)N_2O_4$, wird durch Erhitzen von Aethylglycocoll mit Harnstoff auf 125° erhalten:

---

[1]) Baeyer: Literat. b. Allantoïn. — [2]) Heintz: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 133, S. 65.

Digitized by Google

$$\underbrace{C_8H_9NO_4}_{\text{Aethylglycocoll}} + \underbrace{C_2H_4N_2O_2}_{\text{Harnstoff}} = \underbrace{C_{10}H_8N_2O_4}_{\text{Aethylhydantoïn}} + NH_3 + 2\,HO$$

Das Aethylhydantoïn krystallisirt aus Wasser oder Aetherweingeist in grossen rhombischen Säulen, die neutral reagiren, sich leicht in Weingeist oder Wasser, weniger leicht in Aether lösen; sie schmelzen unter 100⁰ und sind unzersetzt sublimirbar. Das Aethylhydantoïn lässt sich weder mit Säuren, noch mit Basen verbinden.

Methylhydantoïn[1], $C_8H_6N_2O_4 = C_6H_3(C_2H_3)N_2O_4$, bildet sich, wenn Kreatin oder Kreatinin mit Barytwasser in einem zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 100⁰ erwärmt wird; das Filtrat wird zur Vertreibung von Ammoniak erhitzt, danach der Baryt mit Schwefelsäure gefällt, die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation verdampft und die abgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisiren gereinigt:

$$\underbrace{C_8H_7N_3O_2}_{\text{Kreatin}} + 2\,HO = \underbrace{C_8H_6N_2O_4}_{\text{Methylhydantoïn}} + NH_3$$

Das Methylhydantoïn bildet wasserhelle Krystalle, die schwach sauer reagiren, sich leicht in Wasser oder Weingeist lösen, bei 145⁰ ohne Zersetzung schmelzen, und stärker erhitzt unzersetzt sublimiren.

Wässeriges Methylhydantoïn löst Quecksilberoxyd und Silberoxyd; die letztere Verbindung, $AgO \,.\, C_8H_5N_2O_3$, krystallisirt aus der heissen wässerigen Lösung im Dunkeln in glänzenden dünnen Blättchen, die alkalisch reagiren und sich in der Wärme bräunen.

Hydantoïnsäure.

Glycolursäure. Glycolyluraminsäure[2]. Zusammensetzung $C_6H_6N_2O_6$. Diese Säure bildet sich leicht aus Hydantoïn beim Kochen mit Barytwasser und unter Aufnahme von 2 At. Wasser. Sie wird direct auch durch Kochen von Allantoïn oder Glycoluril mit Barytwasser erhalten (wobei dann zugleich Harnstoff als Zersetzungsproduct auftritt, und beim Erhitzen von Chloracetylharnstoff mit wässerigem Ammoniak (vergl. die Schema S. 535).

Beim Kochen von Hydantoïn mit Barytwasser wird, nach Abscheidung des überschüssigen Baryts, durch Eindampfen und Fällen mit Alkohol hydantoïnsaurer Baryt erhalten; aus der wässerigen Lösung des Salzes wird der Baryt durch Schwefelsäure gefällt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft.

---

[1] Neubauer: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 137, S. 288. — [2] Baeyer: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 117, S. 178; Bd. 130, S. 158; Bd. 136, S. 276. Rheineck: Ebendas. Bd. 134, S. 219. Heintz: Ebendas. Bd. 133, S. 70. Herzog: Ebendas. Bd. 136, S. 278.

Digitized by Google

Hydantoïnsäure krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, rhombischen Prismen, von angenehm saurem Geschmack; die Säure ist in Wasser, aber nicht in Weingeist löslich. Sie ist einbasisch; sie neutralisirt die Alkalien vollständig und zersetzt die kohlensauren Salze; die Salze sind $MO . C_6H_5N_2O_5$.

Sie sind meistens krystallisirbar, löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist.

Hydantoïnsaures Kali, $KO . C_6H_5N_2O_5$, krystallisirt in grossen rhombischen Säulen; das Natronsalz, $NaO . C_6H_5N_2O_5 + HO$, bildet leicht lösliche Nadeln, die selbst bei 130° kein Wasser abgeben. Das Ammoniumsalz, $NH_4O . C_6H_5N_2O_5 + 2HO$, bildet grosse Krystalle, die über Schwefelsäure schon Ammoniak verlieren. Hydantoïnsaurer Baryt, $BaO . C_6H_5N_2O_5$, wird durch Versetzen der wässerigen Lösung mit Alkohol als zähe, nach dem Anrühren mit Alkohol zerreibliche amorphe Masse erhalten.

Hydantoïnsaures Bleioxyd, $PbO . C_6H_5N_2O_5 + HO$, durch Kochen der wässerigen Säure mit kohlensaurem Blei und Verdunsten des Filtrats über Schwefelsäure dargestellt, bildet warzenförmige Krystalle, die sauer reagiren; aus der wässerigen Lösung fällt Ammoniak ein basisches Salz.

Das Silbersalz, $AgO . C_6H_5N_2O_5$, durch Lösen von Silberoxyd in wässeriger Hydantoïnsäure dargestellt, krystallisirt in feinen perlmutterglänzenden Blättchen, deren wässerige Lösung alkalisch reagirt.

Hydantoïnsäure[1]) von Schlieper, verschieden von der vorstehenden Säure, ist nicht genau untersucht. Ihre Zusammensetzung ist wahrscheinlich $C_8H_8N_4O_8$.

Sie wird durch Einwirkung von starker wässeriger Kalilauge auf Allantoïn erhalten und aus der neutralen Lösung durch Bleizucker gefällt. Aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, und nach dem Eindampfen mit Weingeist übergossen, bildet diese Hydantoïnsäure eine amorphe bröckligе, an der Luft rasch zerfliessende Masse, die sich beim Erhitzen zersetzt. Diese Säure bildet keine krystallisirbare Salze; das Kalisalz ist nur als ölige Flüssigkeit erhalten; seine Lösung wird durch Blei- und Silbersalze gefällt.

Kynurensäure.

Eine bis jetzt nur im Hundeharn, am reichlichsten gewöhnlich bei Fettnahrung aufgefundene Säure[2]).

---

[1]) Schlieper: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 67, S. 232. — [2]) Liebig: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 86, S. 125; Bd. 108, S. 354; Bd. 140, S. 143. Voit und Riederer: Krit.-chem. Zeitschr. Bd. 9, S. 58. Meissner und Shepard: Ebendas. Bd. 10, S. 9.

Digitized by Google

Kynurensäure setzt sich aus abgedampftem Hundeharn nach Zusatz von Salzsäure beim Stehen ab; sie wird durch Auflösen in verdünntem Kalk- oder Barytwasser und Fällen mit Salzsäure gereinigt, oder die unreine Säure wird mit kohlensaurem Baryt und Wasser zum Sieden erhitzt und das Filtrat verdampft, wo kynurensaurer Baryt krystallisirt, der mit der hinreichenden Menge Säure zersetzt beim Verdampfen freie Kynurensäure in durchsichtigen seideglänzenden Nadeln oder als lockeres krystallinisches Pulver giebt. Sie löst sich nicht in Weingeist oder Aether; in wässerigen Säuren oder Alkalien ist sie löslich. Sie schmilzt beim Erhitzen, bei der trocknen Destillation bildet sich ein weisses Sublimat, und ein braunes Oel vom Geruch des Benzonitrils. Kynurensäure löst sich in kaltem Schwefelsäurehydrat wie in kochenden verdünnten Säuren und auch in Salpetersäure ohne Zersetzung; aus den heiss dargestellten Lösungen in verdünnten Säuren krystallisirt die Kynurensäure beim Erkalten in Nadeln.

Kynurensäure ist eine schwache Säure, in der Kälte löst sie sich nur in kaustischen Alkalien, beim Erwärmen auch in wässerigen kohlensauren Alkalien, diese neutralisirend; sie zersetzt beim Erhitzen auch den kohlensauren Baryt. Das Kalisalz ist krystallisirbar; das Barytsalz krystallisirt in perlmutterglänzenden, in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Blättchen, seine Lösung reagirt neutral und wird durch Kohlensäure nicht gefällt; aus einer Lösung von Kynurensäure in Barytwasser fällt jedoch durch Einleiten von Kohlensäure der freie Baryt neben kynurensaurem Baryt; durch Kochen mit Wasser wird letzteres Salz gelöst, und krystallisirt beim Erkalten des Filtrats in feinen Nadeln. Das Kalksalz krystallisirt in Nadeln. Silbersalpeter bringt in der mit Ammoniak versetzten Lösung der Säure einen dicken weissen Niederschlag hervor.

Taurylsäure. Damalursäure. Damolsäure.

Der Phenylsäure ähnliche flüchtige Säuren, welche im Kuh- und Pferdeharn, in geringerer Menge auch im Menschenharn gemengt mit Phenol vorkommen [1]).

Die **Taurylsäure** ist noch nicht rein dargestellt, ihre Zusammensetzung ist wahrscheinlich $C_{14}H_8O_2$; danach ist sie isomer mit Kresol, vielleicht sogar damit identisch. Die Taurylsäure wird gemengt mit Phenylsäure (s. unten) erhalten, und destillirt nach demselben bei etwa 190^0; sie ist ein farbloses Oel, riecht dem Bibergeil ähnlich, und macht auf der Haut einen weissen Fleck; sie zersetzt nicht das kohlensaure Natron (Trennung von Damalursäure und Damolsäure), und giebt mit Schwefelsäurehydrat eine in weissen dendritischen Massen erstarrende Säure (Unterschied von Phenol).

---

[1]) Städeler: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 77, S. 24; Bd. 97, S. 134.

Die Damalursäure, $C_{14}H_{12}O_4$, ist eine ölige, der Valeriansäure ähnlich riechende Flüssigkeit, welche sich wenig in Wasser löst; die Lösung reagirt stark sauer. Die Säure verbindet sich mit Basen zu Salzen, $MO . C_{14}H_{11}O_3$. Die wässerige Lösung der Säure giebt mit basisch-essigsaurem Blei einen krystallinischen Niederschlag. Das Barytsalz, $BaO . C_{14}H_{11}O_3$, krystallisirt in büschelförmig vereinigten Nadeln, die unschmelzbar sind und sich in Wasser lösen. Das Silbersalz, $AgO . C_{14}H_{11}O_3$, durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes mit salpetersaurem Silber erhalten, ist ein weisses am Licht nicht veränderliches Pulver.

Die Damolsäure ist kaum untersucht, sie bildet eine ölige Flüssigkeit, die schwerer als Wasser, und darin wenig löslich ist; das Barytsalz (enthaltend 27,5 Baryt) schmilzt beim Erhitzen; es krystallisirt vor dem damalursauren Baryt.

Zur Abscheidung der flüchtigen Säuren des Harns wird Kuhharn mit Kalkhydrat versetzt einmal aufgekocht; die nach dem Erkalten durch Absetzen geklärte Flüssigkeit wird eingedampft, und nach dem Erkalten mit Salzsäure gesättigt, worauf sich beim Stehen Hippursäure abscheidet; die Mutterlauge giebt bei der Destillation eine ölhaltende wässerige Flüssigkeit, durch deren wiederholte Rectification eine ölige Flüssigkeit erhalten wird. Diese wird mit überschüssigem Kalihydrat versetzt destillirt, wobei sich ein fremdes stickstoffhaltendes Oel verflüchtigt; der Rückstand wird, nachdem $^5/_6$ des Kali mit Schwefelsäure neutralisirt ist, destillirt, so lange das wässerige Destillat mit Bleiessig noch gefällt wird. Die Destillate werden danach durch wiederholte Rectification über Kochsalz grösstentheils entwässert, worauf das Destillat durch Schütteln mit überschüssigem kohlensauren Natron gesättigt wird; die zurückbleibende Oelschicht wird durch Schütteln mit Aether ausgezogen; es löst sich hier hauptsächlich Phenol und Taurylsäure, die über Chlorcalcium entwässert werden, worauf beim Rectificiren zuerst Phenol, dann zwischen 185° und 190° Taurylsäure übergeht.

Die mit Aether ausgezogenen Natronsalze werden mit Schwefelsäure übersättigt destillirt; das Destillat wird mit überschüssigem kohlensaurem Baryt gekocht, worauf beim Eindampfen die Barytsalze krystallisiren, zuerst hauptsächlich damolsaures Salz, später damalursaures Salz; die Mutterlauge enthält aber auch noch andere Säuren, wahrscheinlich Buttersäure, vielleicht Valeriansäure, zuweilen Essigsäure; die Barytsalze werden daher durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt; durch Zersetzen der Barytsalze mit Säure wird die Damalursäure oder Damolsäure abgeschieden. Die sehr geringe Quantität dieser Säuren hat ihre nähere Untersuchung verhindert.

Harnfarbstoffe.

Die Farbstoffe des normalen und pathologischen des frischen und gefaulten Harns sind vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen,

Digitized by Google

dennoch ist durchaus nichts Bestimmtes über ihre Natur und Eigenschaften bekannt, und es können daher hier nur wenige Andeutungen gegeben werden.

Scherer[1]) hat den Farbstoff des normalen frischen Menschenharns, nach Abscheiden der Schwefelsäure mit salpetersaurem Baryt, mit essigsaurem Blei ausgefällt, den ausgewaschenen Niederschlag mittelst Alkohol und Schwefelsäure zersetzt, und das Filtrat im Wasserbade abgedampft. Der so erhaltene Farbstoff ist eine stickstoffhaltende braune amorphe zerreibliche Substanz, die sich in wässerigen Alkalien und in Alkohol bei Zusatz von etwas Säure löst, in Wasser ziemlich schwer löslich ist. Dieser Farbstoff ist ausserordentlich veränderlich und wahrscheinlich schon ein Umsetzungsproduct des ursprünglichen Farbstoffs; er wird daher auch nicht von constanter Zusammensetzung erhalten. Nach Harley[2]) ist dieser braune Körper ein Gemenge, welches einen rothen Farbstoff, Urohämatin (siehe unten), beigemengt enthält. Nach Schunck[3]) gehören die im normalen frischen Harn enthaltenen Farbstoffe zu den Extractivstoffen; sie werden als braune extractartige Massen erhalten, wenn der Harn mit Bleizucker versetzt und das Filtrat mit Bleiessig gefällt wird; der letztere Niederschlag wird nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff, oder durch verdünnte kalte Schwefelsäure zersetzt; im letzteren Fall wird das Filtrat mit überschüssigem kohlensaurem Blei neutralisirt und die filtrirte Flüssigkeit in einem Luftstrome bei gewöhnlicher Temperatur eingedampft; der syrupartige Rückstand wird in wenig Alkohol gelöst und mit viel Aether versetzt, wobei sich Urian löst und Urianin ungelöst abscheidet. Das Urian, $C_{86}H_{51}NO_{52}$, ist in Alkohol und Aether löslich; das Urianin, $C_{38}H_{27}NO_{28}$, ist in Alkohol löslich, in Aether aber unlöslich. Beide Körper sind äusserst leicht zersetzbar, daher sie auch schwierig und nur in Verbindung mit Blei von constanter Zusammensetzung erhalten werden; beim Erhitzen mit Wasser und Säuren verändern sie sich rasch; das Urian giebt hierbei einen braunen harzartigen Körper, das Uroretin. Das Urianin giebt beim Erhitzen mit wässerigen Säuren einen braunen in Alkohol unlöslichen Niederschlag, Uromelanin von Schunck genannt.

Durch Zersetzung der Extractivstoffe, sowohl im Körper durch Krankheitsprocesse, wie durch Fäulniss oder Gährung des ausgeschiedenen Harns, und durch Einwirkung verschiedener Agentien entstehen verschiedenartige Farbstoffe, die aber noch nicht rein dargestellt sind, und über deren chemische Natur wir wenig oder nichts wissen.

Ein schwarzer Farbstoff, Uromelanin von Thudichum[4]), wird durch Kochen des nach längerem Stehen eingedampften menschlichen

[1]) Scherer: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 57, S. 180. — [2]) Harley: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 64, S. 264. — [3]) Schunck: Proc. Lond. Soc. 1867 bis 1868. Bd. 16, S. 72, 126, 135. Jahrber. 1866. S. 750; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 97, S. 382. — [4]) Thudichum: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 104, S. 257.

Digitized by Google

Urins mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Es ist ein amorpher Körper, der durch Auflösen in Ammoniak, Eindampfen und Behandeln des Rückstandes mit Wasser, wodurch er sich löst, gereinigt wird. Es ist im reinen Zustande eine glänzende schwarze Masse, $C_{72}H_{43}N_7O_{20}$, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol oder Essigsäure; es löst sich leichter in wässerigen Alkalien und Ammoniak; diese Lösung wird durch die Salze der Erdalkalien, der Erd- und schweren Metallsalze gefällt; das Silbersalz ist $AgO . C_{72}H_{40}N_7O_{17}$.

Von den sonst im Harn in Folge von Zersetzung der Extractivstoffe durch Krankheitsprocesse oder durch Fäulniss auftretenden Farbstoffen sind folgende anzuführen.

Rothe Farbstoffe sind verschieden dargestellt: Urohämatin wird aus dem alkoholischen Extract von eingedampftem Harn mit Kalkmilch gefällt, der Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit Säure und Alkohol zersetzt, und mit Aether oder Chloroform ausgezogen. Derselbe Körper soll aus dem Harnfarbstoff von Scherer abgeschieden werden. Er bildet eine rothe amorphe harzartige Masse, die in Wasser und Säuren unlöslich ist, in Alkohol, Aether, Chloroform und wässerigen Alkalien sich leicht löst (Harley).

Urerythrin, auch als erytrische Säure oder Purpurin bezeichnet, ist der eigenthümliche rothe Farbstoff der Fieberharnsedimente, der früher für identisch mit Murexid (s. S. 515) gehalten wird; nach Heller ist er ein Gemenge verschiedener Farbstoffe, und enthält unter anderen einen in Alkohol und Aether löslichen rothen Körper, das Urrhodin von Heller, welches letztere Schunck für identisch mit Indigroth hält, entstanden durch Zersetzung des im Harn enthaltenen Indicans.

Dem Urrhodin sind oft mehr oder weniger blau gefärbte Harnabsätze beigemengt, welche letztere als Uroglaucin, Urokyanin, Urinblau und Cyanurin [1]) bezeichnet sind. Diese Farbstoffe, die wohl immer noch fremde Beimengungen enthalten, stimmen in ihren Eigenschaften mehr oder weniger mit Indigo überein, und nachdem Schunck Indican im Harn nachgewiesen hat, ist es wahrscheinlich, dass diese Niederschläge Indigo enthalten.

Uroxanthin soll die intensiv gelbe Färbung des Harns bedingen; mit concentrirter Salzsäure giebt er eine veilchenblaue, mit Salpetersäure eine violette Färbung; durch Oxydation soll er einen rothen (Urrhodin) und einen blauen Farbstoff bilden.

Durch Einwirkung von Säuren auf Harn entstehen besonders unter Mitwirkung von Luft braune oder schwarze Niederschläge, Zersetzungsproducte der Farbstoffe oder anderer Bestandtheile des Harns.

---

[1]) Martin: Archiv f. phys. Chem. 1846, S. 191, 287. Virchow: Archiv f. path. Anat. Bd. 6, S 259. Hill-Hassall: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 60, S. 382; Bd. 63, S. 381. Sicherer: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 110, S. 120. Schunck: Jahresber. 1857, S. 564.

Digitized by Google

Wird mit Salzsäure gemischter Harn nach dem Stehen an der Luft gekocht, so bildet sich ein brauner Niederschlag, der zuerst mit kaltem Alkohol abgewaschen und dann in heissem Alkohol mit Zusatz von etwas Ammoniak gelöst wird; nach dem Neutralisiren mit Säure scheidet er sich beim Erkalten wieder ab; nach dem Trocknen bildet er eine braune nicht flüchtige Substanz von der Zusammensetzung $C_{14}H_7NO_4$; das ist die Formel der Anthranilsäure, welche aber wesentlich verschiedene Eigenschaften hat, also nicht damit identisch ist (Schunck).

Wird der durch Zusatz von Bleiessig zum Harn erhaltene Niederschlag mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure zersetzt, so färbt sich das Filtrat beim Verdunsten an der Luft dunkel; beim Verdünnen der concentrirten Flüssigkeit mit kaltem Wasser scheidet sich ein braunes Pulver ab, welches sich in kochendem Alkohol löst; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{28}H_{15}NO_{10}$.

Ochmiloxyd, von Scharling[1]) dargestellt, reiht sich den Farb- und Extractivstoffen des Harns an; es ist aber kaum bekannt. Es wird aus dem eingedampften Harn durch Ausziehen mit Aether erhalten, und bildet einen harzähnlichen Körper vom Geruch des Castoreums, der in Alkohol, in Aether oder Alkalien löslich ist und in kochendem Wasser schmilzt. Mit Terpentinöl befeuchtet, soll der Körper veilchenartig riechen.

Cystin.

Cysticoxyd. Blasenoxyd. Ein schwefelhaltender Bestandtheil gewisser seltener Blasen- und Nierensteine von Menschen und Hunden[2]), in neuerer Zeit als Bestandtheil von Harnsedimenten, besonders bei Nierenentzündung, und als Bestandtheil der Nieren und Leber[3]) nachgewiesen. Von Wollaston 1810 entdeckt, später von Thaulow untersucht. Zusammensetzung: $C_6H_7NS_2O_4$.

Das Cystin krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, sechsseitigen Tafeln oder Blättchen, die geruch- und geschmacklos und in Wasser oder Weingeist unlöslich sind; es löst sich in wässerigen Mineralsäuren, sowie in Oxalsäure, nicht in Essigsäure oder Weinsäure. Es löst sich in wässerigen reinen und kohlensauren Alkalien und in kaustischem Ammoniak, nicht in kohlensaurem Ammoniak; aus den Lösungen in Säuren wird es durch kohlensaures Ammoniak, aus den Lösungen in Alkalien durch Essigsäure gefällt.

Das Cystin wird aus den betreffenden Blasensteinen durch Ausziehen mit wässerigem Ammoniak und Verdunstenlassen, oder durch Ausziehen mit Kalilauge, Uebersättigen der siedend heissen Lösung mit Essigsäure und langsames Erkaltenlassen dargestellt.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 42, S. 265. — [2]) Thaulow: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 27, S. 197. Grote: Ebendas. Bd. 130, S. 206. Marchand: Journ. f. prakt. Chem. Bd. 16, S. 255. — [3]) Cloëtta: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 99, S. 289. Toel: Ebendas. Bd. 96. S. 247. Scherer: Jahresber. 1857, S. 561.

Digitized by Google

Cystin wird beim Erhitzen zersetzt, an der Luft erhitzt brennt es, ohne zu schmelzen, mit bläulicher Flamme unter Verbreitung eines eigenthümlichen widrigen, senfölartigen Geruchs. Beim Kochen mit Salpetersäure bildet sich neben anderen Producten Schwefelsäure; beim Kochen mit Kalilauge bildet sich Schwefelkalium; beim Kochen mit einer Bleioxyd haltenden Lösung von Kali bildet sich daher bald Schwefelblei.

Das Cystin bildet mit den meisten stärkeren Säuren, so mit Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure, salzartige Verbindungen, welche beim Verdampfen der Lösungen zum Theil krystallisiren, in Wasser löslich aber leicht zersetzbar sind.

Die Cystin-Harnsteine sind gelblich oder wachsgelb, krystallinisch zerreiblich, von 1,2 bis 1,5 specif. Gewicht; ein nur aus Cystin bestehender Stein hatte ein specifisches Gewicht von 1,7; meistens enthalten diese Steine phosphorsauren Kalk beigemengt.

Digitized by Google

Druckfehler.

S. 32 Mitte der Seite bei der Analyse von Rübensaft liess: Andere organische Substanzen, statt Anorganische Substanzen.

S. 177 Zeile 16 von oben liess: farblose Körper, statt farbige Körper.

Digitized by Google

Inhalt des dritten Bandes.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Berichtigungen.

Seite 409 Zeile 15 v. u. liess $C_{144}H_{112}N_{18}S_2O_{44}$ statt $C_{144}H_{122}N_{18}S_2O_{44}$.

Seite 421 Zeile 17 v. u. liess $C_{144}H_{112}N_{18}SO_{42}$ statt $C_{144}H_{112}N_8SO_{22}$.

Digitized by Google

AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE.

VON

DR. HERMANN KOLBE,
ordentlichem Professor der Chemie an der Universität zu Leipzig.

IN DREI BÄNDEN.

DRITTER BAND.

ERSTE ABTHEILUNG

BEARBEITET VON

DR. E. VON MEYER UND DR. A. WEDDIGE,
a. o. Professoren an der Universität Leipzig.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1878.

Digitized by Google

Alle Rechte vorbehalten.

Digitized by Google

VORBEMERKUNG.

Als den Unterzeichneten von Herrn Professor Dr. H. Kolbe der Wunsch ausgesprochen wurde, sie möchten die Herausgabe der ersten Abtheilung des dritten Bandes seines Lehrbuchs der organischen Chemie übernehmen, mit welcher das ganze Werk seinen Abschluss erreicht, haben sich dieselben, in Würdigung der mit der Lösung dieser Aufgabe verbundenen Schwierigkeiten, nur zögernd und schwer entschlossen, sich der Arbeit zu unterziehen. — Wer der Entwickelung der organischen Chemie in der seit dem Erscheinen der ersten beiden Bände des Lehrbuchs verflossenen Zeit gefolgt ist, weiss, dass die Vorstellungen über die chemische Constitution der organischen Verbindungen mancherlei Wandlungen erfahren haben, welchen Rechnung getragen werden muss.

Sind auch gerade die in dieser Abtheilung behandelten Stickstoff-, Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen weniger, als andere Körperclassen, von der veränderten Anschauungsweise berührt, so ist doch auch bei jenen der Einfluss dieser Wandlungen merklich genug gewesen.

Die Stickstoffverbindungen, welche den weitaus grössten Theil bilden, gliedern sich in mehrere Capitel. An die zuerst abgehandelten zahlreichen Amine und Ammoniumbasen sind die Azo- und Diazo-Verbindungen, welche zu einzelnen Aminen in naher Beziehung stehen, angereiht. Daran schliessen sich die Amide organischer Säuren. Die Verbindungen endlich, über deren chemische Constitution wir nichts Näheres wissen, die Alkaloïde im weitesten Sinne, bilden den Schluss der langen Reihe von Stickstoffverbindungen. — Auf diese folgen in besonderen Abschnitten die Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen.

Digitized by Google

Um den Leser in den Stand zu setzen, sich über Manches, was nicht ausführlich behandelt werden konnte, zu orientiren, und um ihm zugleich das Studium von Originalabhandlungen zu erleichtern, sind zahlreiche Literaturnachweise gegeben.

Eine, gegenüber den früher erschienenen Bänden dieses Lehrbuchs eingetretene Aenderung: die Einführung der verdoppelten Atomgewichte für Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel und die meisten Metalle, bedarf wohl keiner Rechtfertigung.

Das in diesem Bande bearbeitete Material haben die Unterzeichneten in der Weise unter sich getheilt, dass E. v. Meyer die Capitel: Amine und Ammoniumbasen mit Radicalen der Fettsäurereihe, Azo- und Diazoverbindungen, Säureamide, Alkaloïde, Arsen- und Antimonverbindungen, A. Weddige die übrigen Abschnitte: Aromatische Amine und Ammoniumbasen (incl. Anilinfarben, Naphtylamin), und Phosphorverbindungen bearbeitet hat.

Leipzig, am 8. März 1878.

Ernst von Meyer. Anton Weddige.

Digitized by Google

Inhalt des dritten Bandes (erste Hälfte).

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Der Körper wird durch Behandlung des β-Dinitroanilin mit Chlor dargestellt und entsteht ausserdem durch Einwirkung von Ammoniak auf Dinitrodichlorbenzol (Schmelzpunkt 104,9°), oder auf Dinitrochloranisol (Schmelzpunkt 65,4°) nach folgenden Gleichungen:

$$\underbrace{C_6H_2Cl_2(NO)_2}_{\text{Dinitrodichlorbenzol.}} + 2\,NH_3 = \left.\begin{matrix}C_6H_2Cl(NO_2)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N + NH_4Cl$$

$$\underbrace{C_6H_2Cl(NO_2)_2OCH_3}_{\text{Dinitrochloranisol.}} + NH_3 = \left.\begin{matrix}C_6H_2Cl(NO_2)\\H_2\end{matrix}\right\}N + CH_3OH$$

Bromnitrosubstitutionsproducte des Anilins.

Bromnitroanilin, Bromnitrophenylamin, Bromnitroamidobenzol.

Zusammensetzung: $C_6H_5BrN_2O_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_3Br(NO_2)\\H_2\end{matrix}\right\}N.$

Man kennt drei Bromnitroaniline, welche von einander abweichende Eigenschaften besitzen.

α-Bromnitroanilin.

Dasselbe wird durch Einwirkung von Natronlauge auf Nitrobromacetanilid [1]) oder von Ammoniak auf Nitroparadibrombenzol (Schmelzpunkt 84,1°) [2]) dargestellt, und entsteht ebenfalls beim Behandeln des bei 63° schmelzenden Bromanilins mit rauchender Salpetersäure.

Der Körper krystallisirt in goldgelben Nadeln, welche bei 111,4° schmelzen und unzersetzt sublimirbar sind. Mit Wasserdämpfen ist er flüchtig. In Alkohol und Aether ist die Substanz leicht, in kaltem Wasser wenig löslich, während sie von heissem Wasser zu einer goldgelben Flüssigkeit gelöst wird.

Zur Darstellung wird das Nitrodibrombenzol mit alkoholischem Ammoniak mehrere Stunden im geschlossenen Rohr auf 200 bis 210° erhitzt. Der schwarze Röhreninhalt wird in rauchende Chlorwasserstoffsäure getragen und das ungelöst bleibende Harz wiederholt mit rauchender Salzsäure ausgekocht. Werden die vereinigten rothbraunen Lösungen in Wasser gegossen, so krystallisirt das Bromnitroanilin in Form feiner verfilzter orangefarbener Nadeln aus, welche in Aether gelöst werden. Nach dem Verdunsten des Aethers wird die erhaltene Krystallmasse zur

---

[1]) Remmers, Berl. chem. Ges. 7, 347. [2]) Hübner und Retschy, Berl. chem. Ges. 6, 796. Wurster u. Nölting, Berl. chem. Ges. 7, 906. Meyer und Wurster, Berl. chem. Ges. 5, 632.

Digitized by Google

vollständigen Reinigung nochmals in rauchender Salzsäure gelöst und durch kaltes Wasser ausgefällt.

Das β-Bromnitroanilin verbindet sich nicht mit Säuren, ist jedoch in denselben löslich und wird durch Wasser vollständig wieder abgeschieden. Die kochende wässrige Lösung färbt Seide und Wolle schön gelb. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure wird es in Orthophenylendiamin übergeführt.

β-Bromnitroanilin.

Die Verbindung entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Nitrodibrombenzol [1]) (Schmelzpunkt 58,6°), welches durch Einwirkung von Salpetersäure auf Orthodibrombenzol (Schmelzpunkt 56,6°) erhalten wird.

Sie bildet schöne orangefarbene Nadeln, welche bei 104,5° schmelzen und ohne Zersetzung sublimiren.

γ-Bromnitroanilin.

Der Körper [2]) entsteht auf dieselbe Weise, wie die vorige Verbindung, durch Einwirkung von Ammoniak auf das bei 61,6° schmelzende Dibromnitrobenzol, welches durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf flüssiges Dibrombenzol erhalten wird. Das γ-Bromnitroanilin bildet lange röthlich gefärbte Nadeln, welche bei 151,4° schmelzen. Dieselben sind leicht löslich in Aether, schwer in kaltem, leicht in siedendem Alkohol. Die Substanz verbindet sich ebensowenig, wie die beiden vorigen, mit Säuren, ist jedoch in denselben löslich. Durch Verlust der Amidogruppe entsteht aus derselben bei 125° schmelzendes Bromnitrobenzol. Durch Zinn und Salzsäure wird sie ebenfalls in Orthophenylendiamin übergeführt.

Dibromnitroanilin, Dibromnitrophenylamin, Dibromnitroamidobenzol.

Zusammensetzung: $C_6H_4Br_2O_2N_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_2Br_2(NO_2) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$

Das Dibromnitroanilin ist in zwei isomeren Modificationen dargestellt.

α-Dibromnitroanilin.

Dasselbe [3]) bildet orangerothe, in Wasser fast unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Nadeln, welche bei 127,3° schmelzen. Die Verbindung

---

1) Körner, Gaz. ch. it. 4, 370. 2) Körner, Gaz. ch. it. 4, 362.
3) Remmers, Berl. Ber. 7, 348. Körner, Gaz. ch. it. 4, 348.

Digitized by Google

entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Dibromorthonitroanisol, auf Dibromnitroacetanilid (Schmelzpunkt 209°) und auf Nitrotribrombenzol (Schmelzpunkt 119,5°), sie ist ausserdem durch Behandlung von Orthonitroanilin und α-Nitrobromanilin mit Brom dargestellt worden.

β-Dibromnitroanilin.

Dasselbe [1]) krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen breiten Nadeln, welche bei 202° schmelzen und fast unlöslich in Wasser sind.

Das β-Dibromnitroanilin entsteht durch Erhitzen von Nitrotribrombenzol (Schmelzpunkt 111,9°) mit alkoholischem Ammoniak auf 150°, und durch Behandlung von Nitrodibromanisol (Schmelzpunkt 141°) mit demselben Reagens. Ausserdem bildet es sich durch Einwirkung von Brom auf Paranitroanilin und auf β-Nitrobromanilin.

Mit concentrirter Kalilauge bildet das β-Dibromnitroanilin ein zinnoberrothes Kaliumsalz, welches in überschüssiger Kalilauge unlöslich ist, und welchem vielleicht die Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_2Br_2(NO_2) \\ K_2 \end{matrix}\right\} N$$

zukommt.

Mit salpetrigsaurem Aethyläther entsteht Nitrodibrombenzol (Schmelzpunkt 104,5°).

Tribromnitroanilin, Tribromnitrophenylamin, Tribromnitroamidobenzol.

Zusammensetzung: $C_6H_3Br_3N_2O_2 = \left.\begin{matrix} C_6HBr_3(NO)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$

Man kennt mit Sicherheit drei verschiedene Tribromnitroaniline.

α-Tribromnitroanilin.

Dasselbe [2]) bildet breite, glänzende gelbe Nadeln, welche bei 214° bis 215° schmelzen und ohne Zersetzung sublimirbar sind. Es ist schwer löslich in Alkohol.

Zur Darstellung wird Nitrotribromacetanilid, welches durch Einwirkung von Salpetersäure auf Tribromacetanilid erhalten wird, mit alkoholischem Ammoniak mehrere Tage auf 180 bis 220° erhitzt.

---

[1]) Körner, Gaz. ch. it. 4, 347. C. Wurster und E. Nölting, Berl. Ber. 7, 1564.

[2]) Remmers, Berl. Ber. 7, 351.

Digitized by Google

β-Tribromnitroanilin.

Dasselbe [1]) krystallisirt aus siedendem Alkohol in kleinen citronengelben Nadeln, welche bei 161,4° schmelzen und sich in geringer Menge mit kochendem Alkohol verflüchtigen.

Die Verbindung entsteht aus γ-Dibromnitroanilin (Schmelzpunkt 151,4°), wenn durch die salzsaure Lösung desselben ein mit Bromdampf beladener Luftstrom geleitet wird. Mit salpetrigsaurem Aethyläther entsteht Nitrotribrombenzol (Schmelzpunkt 111,9°).

γ-Tribromnitroanilin.

Dieser Körper [2]) entsteht auf dieselbe Weise wie die β-Verbindung aus Metanitroanilin und bildet durchsichtige, glänzende Nadeln, welche bei 102,5° schmelzen. Mit salpetrigsaurem Aethyläther entsteht Tribromnitrobenzol (Schmelzpunkt 125,1°).

Bromdinitroanilin, Bromdinitrophenylamin, Bromdinitroamidobenzol.

Zusammensetzung: $C_6H_5BrN_3O_4 = \left.\begin{matrix} C_6H_3Br(NO_2)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$

Dasselbe krystallisirt aus Eisessig in kleinen schwach gelben Nadeln, welche bei 144° schmelzen.

Zur Darstellung wird fein gepulvertes Dinitroanilin [3]) in Wasser suspendirt und mit Brom behandelt, das entstandene Product mit Wasser gewaschen, mit wenig Alkohol ausgezogen und aus Eisessig umkrystallisirt.

Mit Kalilauge entsteht aus dem Bromdinitroanilin Bromdinitrophenol; salpetrigsaurer Aethyläther wirkt nicht auf dasselbe ein.

Nitrojodsubstitutionsproducte des Anilins.

Nitrojodanilin, Nitrojodphenylamin, Nitrojodamidobenzol.

Zusammensetzung: $C_6H_5JN_2O_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_3J(NO_2) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$

Es ist nur dieses eine Nitrojodanilin [4]) bekannt. Dasselbe bildet prachtvolle azurblaue, bei durchfallendem Licht gelbe Krystalle, welche

---

[1]) Körner, Gaz. ch. it. 4, 364. [2]) Körner, Gaz. ch. it. 4, 347.
[3]) Körner, Gaz. ch. it. 4, 393. [4]) Körner, Gaz. ch. it. 4, 386.

Digitized by Google

bei 220⁰ noch nicht schmelzen, und nur unter Druck in Alkohol löslich sind.

Zur Darstellung dieser Verbindung wird Nitrodijodbenzol (Schmelzpunkt 168,4°) mit alkohoholischem Ammoniak auf 170° erhitzt:

$$\underbrace{C_6H_3J_2NO_2}_{\text{Nitrodijodbenzol}} + 2\,NH_3 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_3J(NO_2)\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Nitrojodanilin.}} + NH_4J$$

Von salpetrigsaurem Aethyläther wird die Verbindung nicht zersetzt.

Sauerstoffhaltige Derivate des Anilins.

Aus dem Anilin selbst sind bis jetzt keine sauerstoffhaltigen Abkömmlinge dargestellt worden; es lassen sich jedoch die Amidoverbindungen des Phenols als solche Oxyaniline betrachten.

Dieselben entstehen durch Einwirkung von reducirenden Mitteln auf Nitrophenol und durch trockne Destillation der Amidooxybenzoesäuren, wenigstens ist aus der Amidosalicylsäure ein solcher Körper dargestellt worden. Die Bildungsweise derselben entspricht also genau der Entstehung des Anilins aus Nitrobenzol und aus Anthranilsäure:

$$\underbrace{C_6H_4(NO_2)\,.\,OH}_{\text{Nitrophenol}} + 6\,H = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_4(OH)\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\substack{\text{Amidophenol}\\\text{Oxyanilin.}}} + 2\,H_2O$$

$$\underbrace{C_6H_3(OH)(NH_2)\,.\,COOH}_{\text{Amidosalicylsäure}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_4(OH)\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Amidophenol}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlensäure.}}$$

Die Amidophenole besitzen stark basische Eigenschaften und ist der Charakter des Phenols in denselben fast vollständig verloren gegangen. Sie verbinden sich mit einem Molecül Säure zu wohl charakterisirten Salzen, während der Hydroxylwasserstoff des Phenols nicht mehr durch Metalle ersetzt werden kann.

Treten jedoch negative Elemente oder Radicale, z. B. Chlor oder die Nitrogruppe in die Amidophenole ein, so wird ihre basische Natur entweder abgeschwächt oder geht ganz verloren, und der Charakter des Phenols tritt wieder hervor. Das Dinitroamidophenol oder die Pikraminsäure ist eine starke Säure, welche mit Basen Salze bildet. Auch das Nitroamidophenol und Nitrochloramidophenol besitzen nur schwach basische Eigenschaften, gehen jedoch mit Basen salzartige Verbindungen ein.

Solche Substitutionsproducte sind bis jetzt nicht aus dem Amidophenol selbst dargestellt, sondern sie entstehen ähnlich den entsprechenden Derivaten des Anilins durch geeignete Reductionsmittel aus Phenol-

Digitized by Google

abkömmlingen, welche entweder mehrere Nitrogruppen, oder ausser einer Nitrogruppe noch andere Elemente, z. B. Chlor enthalten:

$$\underbrace{C_6H_3Cl(NO_2)OH}_{\text{Chlornitrophenol}} + 6\,H = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_3Cl(OH)\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Chloramidophenol.}}$$

$$\underbrace{C_6H_3(NO_2)_2OH}_{\text{Dinitrophenol}} + 6\,H = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_3(NO_2)(OH)\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Amidonitrophenol.}}$$

Der Hydroxylwasserstoff in den Amidophenolen kann, wie im Phenol selbst, durch Alkoholradicale ersetzt werden, indem Amidoderivate der Phenoläther entstehen. Auch diese Körper sind bis jetzt nicht aus dem Amidophenol selbst dargestellt worden, sondern sie entstehen ganz analog dem Amidophenol durch Reduction der Nitroderivate der Phenoläther und durch trockne Destillation der den Amidooxybenzoesäuren entsprechenden Aethersäuren, z. B.:

$$\underbrace{C_6H_4(NO_2)\,.\,OCH_3}_{\substack{\text{Nitroanisol}\\\text{Nitrophenolmethyläther}}} + 6\,H = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_4(OCH_3)\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\substack{\text{Amidoanisol.}\\\text{Amidophenolmethyläther}}} + 2\,H_2O$$

$$\underbrace{C_6H_3(NH_2)OCH_3\,.\,COOH}_{\substack{\text{Amidoanissäure}\\\text{Amidomethylparaoxybenzoësäure}}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_4(OCH_3)\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Amidoanisol.}} + CO_2$$

Diese Amidoverbindungen sind ebenfalls starke einsäurige Basen, welche auch ihre basischen Eigenschaften dann nicht ganz verlieren, wenn ein oder zwei Nitrogruppen in dieselben eintreten.

Es sind bis jetzt zwei isomere Amidophenole und die ihnen entsprechenden Verbindungen der Phenoläther dargestellt worden.

Amidophenol, Oxyanilin.

Zusammensetzung: $C_6H_7NO = \left.\begin{matrix}C_6H_4(OH)\\H_2\end{matrix}\right\}N = C_6H_4(NH_2)\,.\,OH.$

Orthoamidophenol.

Diese Verbindung wurde zuerst von Hofmann[1]) durch Reduction des flüchtigen, bei 45° schmelzenden Nitrophenols mit Schwefelwasserstoff dargestellt und von Schmitt und Cook[2]) genauer untersucht. Zur

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm 103, 351. [2]) Kekulé's Lehrbuch III, 61. Berl. chem. Ges. 1, 67.

Digitized by Google

Darstellung wird das Nitrophenol am besten mit Zinn und Salzsäure behandelt, die überschüssige Salzsäure durch Eindampfen entfernt und das Zinn nach dem Verdünnen der Lösung mit viel Wasser durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Durch Eindampfen der so erhaltenen Lösung im Schwefelwasserstoffstrom werden farblose Nadeln von salzsaurem Orthoamidophenol erhalten, welche in wässeriger Lösung mit kohlensaurem Kali zersetzt werden.

Das Amidophenol bildet völlig weisse, perlmutterglänzende, rhombische Schuppen, welche bei 170° schmelzen und bereits bei niederer Temperatur sublimiren. Es löst sich bei 0° in 59 Th. Wasser, in 23 Th. Alkohol, und leicht in Aether.

Das salzsaure Orthoamidophenol bildet lange Nadeln und löst sich bei 0° in 1,25 Th. Wasser und 2,36 Th. Alkohol.

Das schwefelsaure Amidophenol, $\left(\left.\begin{matrix} C_6H_4(OH) \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\right)_2 O_2SO_2$, krystallisirt in rhombischen Prismen. — Das essigsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4(OH) \\ H_3 \end{matrix}\right\} N C_2H_3O_2,$$

schmilzt bei 150° und löst sich bei 0° in 63 Th. Wasser und 40 Th. Alkohol.

Paramidophenol.

Dasselbe wird durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf das bei 114° schmelzende Paranitrophenol [1]) dargestellt. Aus der Salzsäureverbindung durch kohlensaures Kali abgeschieden, bildet es ein bräunlichrothes krystallinisches Pulver, welches bei 0° in 90 Th. Wasser und 22 Th. absolutem Alkohol löslich ist, und sich aus beiden Lösungen nur theilweise krystallinisch wieder absetzt. Es schmilzt bei 170° und sublimirt unter partieller Zersetzung. Die sublimirte Verbindung ist farblos, und färbt sich mit salpetersaurem Silberoxyd, Schwefelsäure etc. roth.

Das salzsaure Paramidophenol krystallisirt in Tafeln und löst sich bei 0° in 1,4 Th. Wasser und 10 Th. Alkohol.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt in Nadeln. Das essigsaure Salz schmilzt bei 183° und löst sich bei 0° in 9 Th. Wasser und 12 Th. Alkohol.

Durch Destillation von Amidosalicylsäure wurde von Schmitt [2]) ein Amidophenol dargestellt, von welchem nicht feststeht, ob es mit einem der beiden hier beschriebenen Amidophenole identisch ist.

---

[1]) Fritsche, Ann. Chem. Pharm. 110, 166. [2]) Schmitt, Zeitschr. der Chem. 1864, 280.

Digitized by Google

Amidochlorphenol: $\left.\begin{matrix} C_6H_3Cl(OH) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$

Das salzsaure Salz [1]) der Base wird aus dem bei 111° schmelzenden β-Chlornitrophenol durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösung erhalten. Es bildet gelbliche, in Wasser leicht lösliche Blättchen.

Amidonitrophenol: $\left.\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)OH \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$

Ein mit dem von Laurent und Gerhardt entdeckten Amidonitrophenol (siehe dieses Lehrb. Bd. I, S. 430) isomeres Amidonitrophenol [2]) wird durch Zersetzung von Nitrodiacetometaphenylendiamin mit Kali erhalten:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_3(NO_2) \\ (C_2H_3O)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Nitrodiacetometa-phenylendiamin}} + \underbrace{3\,KOH}_{\text{Kalihydrat}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)(OK) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Amidonitrophenol-kalium.}} + NH_3 + 2\,C_2H_3O_2K$$

Zur Darstellung wird das Nitrodiacetometaphenylendiamin mit Aetzkali 10 bis 15 Stunden gekocht, die Lösung mit Salzsäure versetzt und der entstehende schmutzig gelbgrüne Niederschlag durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Der Körper bildet gelbrothe Blätter, welche leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol, Aether und Eisessig sind. Er schmilzt bei 133 bis 134°. Mit Basen geht er salzartige Verbindungen ein, zeigt also das Verhalten der Phenole.

Amidonitrochlorphenol: $\left.\begin{matrix} C_6H_2Cl(NO_2)(OH) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$

Das salzsaure Amidonitrochlorphenol [3]), $\left.\begin{matrix} C_6H_2Cl(NO_2)(OH) \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl$, wird durch Reduction des bei 111° schmelzenden Dinitrochlorphenols mit Schwefelammonium, Eindampfen des entstehenden Products und Behandeln mit heisser verdünnter Salzsäure erhalten. Es krystallisirt in gelblichen kurzen Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind.

Schwefelsaures Amidochlornitrophenol,

$$\left(\left.\begin{matrix} C_6H_2Cl(NO_2)(OH) \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\right)_2 O_2SO_2,$$

krystallisirt aus der übersättigten wässerigen Lösung in glänzenden gelb-

---

[1]) Faust, Zeitschr. d. Chem. N. F. 7, 338. [2]) Barbaglia, Berl. chem. Ges. 7, 1257. [3]) Faust, Zeitschr. d. Chem., n. F., 7, 338.

Digitized by Google

lichen Blättern, die in Wasser leicht löslich sind. Durch Kochen der schwefelsauren Verbindung mit kohlensaurem Baryt entsteht das Bariumsalz des Amidochlornitrophenols, $[C_6H_2Cl(NO_2)NH_2O]_2Ba + 4H_2O$, in schwarzen feinen Nadeln, die in Wasser mit brauner Farbe löslich sind. Das Amidochlornitrophenol zeigt also das Verhalten einer Base und Säure.

Mit der eben beschriebenen Verbindung ist nach Angaben von Faust [1]) und Armstrong [2]) das von Griess [3]) dargestellte Amidonitrochlorphenol identisch.

Zwei Nitroverbindungen des Amidophenols, das Amidonitrophenol von Laurent und Gerhardt und das Dinitroamidophenol oder die Pikraminsäure sind bereits Bd. I, S. 430 bis 433 beschrieben worden.

Amidoanisol, Anisidin.

Zusammensetzung: $C_7H_9ON = \left.\begin{matrix} C_6H_4(OCH_3) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$.

Orthoamidoanisol, Orthoanisidin.

Diese Base [4]) wurde von Brunck durch Reduction des dem flüchtigen Nitrophenol entsprechenden Nitroanisols dargestellt. Zur Reduction wird am besten Zinn und Salzsäure verwandt und ganz so verfahren, wie beim Amidophenol angegeben wurde. Das salzsaure Salz wird durch Destillation mit Kalilauge zersetzt.

Das Orthoamidoanisol ist eine farblose, bei 216° siedende Flüssigkeit, welche unter 0° nicht fest wird und bei 26° eine Dichte von 1,108 besitzt.

Das salzsaure Orthoanisidin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4(OCH_3) \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl$, krystallisirt in grossen, farblosen, rhombischen Tafeln, welche leicht löslich in Wasser sind.

Paramidoanisol, Paranisidin.

Dasselbe wird durch Reduction des Nitroanisols [5]), welches dem bei 114° schmelzenden Nitrophenol entspricht, in derselben Weise wie die vorige Verbindung dargestellt. Es krystallisirt aus Alkohol und Aether in farblosen, rhombischen Tafeln, welche sich an der Luft bräunen. Dieselben schmelzen bei 51 bis 52° und sieden ohne Zersetzung bei 245 bis 246°.

---

[1]) Faust, Ann. Chem. Pharm. 173, 318. [2]) Armstrong, Zeitschr. d. Chem., n. F., 7, 679. [3]) Griess, Ann. Chem. Pharm. 109, 286. [4]) Brunck, Zeitschr. d. Chem., n. F. 1867, 202. [5]) Salkowsky, Berl. chem. Ges. 7, 1008. Cahours, Ann. Chem. Pharm. 74, 300.

Digitized by Google

Das salzsaure Paranisidin, $\left.\begin{matrix}C_6H_4(OCH_3)\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, krystallisirt in farblosen Blättchen, welche sehr leicht löslich in Wasser sind.

Mit dem Paranisidin ist jedenfalls die Verbindung identisch, welche Cahours bereits im Jahre 1849 durch Reduction des Nitroanisols erhalten hatte.

Von Cahours [1]) ist ausserdem ein Amidoanisol, dessen Identität mit einem der vorher beschriebenen nicht nachgewiesen ist, durch Destillation der Amidosalicylsäure mit Baryt dargestellt worden.

Amidonitroanisol, Nitroanisidin: $\left.\begin{matrix}C_6H_3(NO_2)(OCH_3)\\H_2\end{matrix}\right\}N$.

Das Amidonitroanisol [2]) wird durch Reduction des bei 85 bis 86° schmelzenden Dinitroanisols mittelst Schwefelammonium dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es bildet nach Cahours granatrothe glänzende Nadeln, nach Körner orangegelbe Nadeln, welche unlöslich in kaltem Wasser, dagegen leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether sind.

Es schmilzt bei gelinder Wärme und sublimirt in gelben Nadeln. Durch Brom und Salpetersäure entstehen zähe Producte, welche keine basischen Eigenschaften mehr besitzen.

Das Amidonitroanisol verbindet sich mit Säuren zu gut krystallisirenden Salzen.

Salzsaures Amidonitroanisol, $\left.\begin{matrix}C_6H_3(NO_2)(OCH_3)\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, krystallisirt in bräunlichen Nadeln, welche wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser sind. Platinchlorid scheidet aus dieser Lösung ein Platindoppelsalz in bräunlich-orangefarbenen Nadeln ab. Das bromwasserstoffsaure, schwefelsaure und salpetersaure Salz sind ebenfalls krystallinisch.

Amidodinitroanisol: $\left.\begin{matrix}C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)\\H_2\end{matrix}\right\}N$.

Diese Verbindung [3]) bildet sich aus Trinitroanisol oder Pikrinmethyläther mit Schwefelammonium. Sie krystallisirt aus heissem Alkohol oder Aether in violetten Nadeln. Das Amidodinitroanisol ist fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser, in kaltem Alkohol und siedendem Aether, ziemlich leicht löslich jedoch in heissem Alkohol.

Es verbindet sich mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure zu leicht löslichen krystallisirbaren Salzen, welche jedoch schon durch Wasser unter Abscheidung der Base zersetzt werden.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **109**, 10. [2]) Cahours, Jahresber. d. Chem. 1849, 404. Körner, Kekulé's Lehrbuch III, 80. [3]) Cahours, Ann. Chem. Pharm. **74**, 306.

Digitized by Google

Amidophenetol, Amidophenoläthyläther:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4(OC_2H_5) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Eine Base, welche als Amidophenoläthyläther angesehen werden kann, ist von Schmitt und Nasse [1]) durch vorsichtiges Erhitzen des Tyrosins dargestellt worden. Sie wird beim Erhitzen von geringen Mengen Tyrosin (6 Gr), in einem Reagenzröhrchen als gelbes Sublimat erhalten. Das aus diesem Sublimat dargestellte salzsaure Salz krystallisirt in schönen langen Nadeln, welche leicht in kaltem Wasser und Alkohol löslich sind. Mit Platinchlorid giebt das Salz ein schön krystallisirendes Platindoppelsalz. Die Schwefelsäureverbindung krystallisirt in prachtvollen, langen, weissen Nadeln. Das salpetersaure und essigsaure Salz sind ebenfalls schön krystallisirende Verbindungen.

Schwefelhaltige Derivate des Anilins.

Thioanilin.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}N_2S = S\left\{\begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix}\right.$

Das Thioanilin wurde von Merz und Weith [2]) entdeckt. Dasselbe krystallisirt aus heissem Wasser, unter vorhergehender milchiger Trübung, in weissen atlasglänzenden dünnen, aber zolllangen Nadeln. Dieselben sind geruchlos und besitzen einen etwas brennenden Geschmack. Sie schmelzen bei 105°; mit Wasser schmelzen sie schon unter 100° zu einem flüssigen Oel. Die Base ist kaum löslich in kaltem Wasser, wenig in heissem, und leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen sind ohne Wirkung auf Pflanzenfarben.

Das Thioanilin entsteht durch Einwirkung von Schwefel auf Anilin unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelwasserstoff, und ist seine Entstehung nach folgender Gleichung leicht verständlich:

$$\underbrace{2\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N\right)}_{\text{Anilin}} + 2S = \underbrace{S\left\{\begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix}\right.}_{\text{Thioanilin.}} + H_2S$$

Derselbe Körper bildet sich bei der Behandlung des Dinitrophenylsulfids [3]), $S\left\{\begin{matrix} C_6H_4NO_2 \\ C_6H_4NO_2 \end{matrix}\right.$, mit reducirenden Mitteln:

$$\underbrace{S\left\{\begin{matrix} C_6H_4NO_2 \\ C_6H_4NO_2 \end{matrix}\right.}_{\text{Dinitrophenylsulfid}} + 12H = \underbrace{S\left\{\begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix}\right.}_{\text{Thioanilin.}} + 4H_2O$$

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 133, 214. [2]) Berl. chem. Ges. 1871, 384. [3]) Kraft, Berl. chem. Ges. 7, 384.

Digitized by Google

Im Thioanilin werden also zwei Molecule Anilin, welche je ein Wasserstoffatom des Phenyls verloren haben, durch den zweiwerthigen Schwefel zusammengehalten. Die Base zeigt daher das Verhalten eines Diamins und verbindet sich mit zwei Aequivalent Säure.

Nach der zweiten Bildungsweise lässt sie sich auch als ein Diamidophenylsulfid auffassen.

Zur Darstellung werden 2 Mol. Anilin mit 1 Mol. Schwefel am Rückflusskühler erhitzt, bis die im Anfang sehr lebhaft eintretende Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hat, was jedoch erst nach mehrtägigem Kochen eintritt. Die dicke ölige Masse wird darauf zur Entfernung des unzersetzten Anilins mit Wasserdämpfen destillirt und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Die salzsaure Lösung wird auf dem Wasserbad eingedampft und so lange auf demselben ausgetrocknet, bis der anfangs glasartige Rückstand zu einem amorphen Pulver zerfällt. Dasselbe wird durch Lösen in viel Wasser von einem Harz getrennt, die Lösung durch fractionirtes Fällen mit Alkali zunächst von dem noch gelösten Harz befreit und endlich die Base als helles, bald erstarrendes Oel ausgefällt. Die Base wird in das chlorwasserstoffsaure Salz umgewandelt, und dieses durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt.

Es muss noch bemerkt werden, dass die Reaction von Schwefel auf Anilin durch Zusatz von Bleioxyd wesentlich beschleunigt wird; es empfiehlt sich daher, in die auf 150° bis 160° erhitzte Mischung von Schwefel und Anilin Bleiglätte in kleinen Portionen einzutragen. Die bei dieser Reaction entweichenden Wasserdämpfe machen es wahrscheinlich, dass die Umsetzung nach der folgenden Gleichung stattfindet:

$$\underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right)}_{\text{Anilin}} + S_2 + PbO = \underbrace{S\left\{\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{matrix}\right.}_{\text{Thioanilin.}} + PbS + H_2O$$

Wird Thioanilin bis zur Destillation erhitzt, so zerfällt es unter Bildung von Anilin, Schwefelwasserstoff und Kohle.

In concentrirter Schwefelsäure ist es, ohne zu verkohlen, löslich. Die heisse Lösung ist anfangs farblos, wird dann blau und schliesslich violett. Wird dieselbe in Wasser gegossen, so entsteht eine prachtvoll rothe Färbung, eine Reaction, welche erlaubt, das Thioanilin mit grosser Leichtigkeit nachzuweisen. Wasserstoff im status nascens ist ohne Einwirkung auf die Base. Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure entsteht Pikrinsäure und Schwefelsäure.

Die Salze des Thioanilins krystallisiren grösstentheils sehr gut.

Chlorwasserstoffsaures Thioanilin:

$$S\left\{\begin{matrix}C_6H_4NH_3\\C_6H_4NH_3\end{matrix}\right. Cl_2 + 2\,H_2O.$$

Das Salz wird aus stark salzsaurer Lösung in farblosen langen Prismen

erhalten, welche einen lebhaften Glanz besitzen, und meist zu kugligen Aggregaten vereinigt sind. Es verwittert theilweise an der Luft, ist leicht löslich in Wasser und kaum löslich in Alkohol, Aether, sowie in concentrirter Salzsäure.

Das salzsaure Thioanilin-Platinchlorid,

$$S \begin{cases} C_6H_4NH_3 \\ C_6H_4NH_3 \end{cases} Cl_2PtCl_4,$$

wird als gelber, blätterig-krystallinischer Niederschlag erhalten.

Schwefelsaures Thioanilin, $S \begin{cases} C_6H_4NH_3 \\ C_6H_4NH_3 \end{cases} O_2SO_2 + H_2O$, krystallisirt aus Schwefelsäure haltigem Wasser in farblosen Nadeln oder kurzen Prismen. Es ist wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser und in verdünnter Schwefelsäure.

Oxalsaures Thioanilin, $S \begin{cases} C_6H_4NH_3 \\ C_6H_4NH_3 \end{cases} O_2C_2O_2$, bildet feine farblose, auch in heissem Wasser schwer lösliche Nadeln.

Amidophenylmerkaptan [1]: $\left.\begin{matrix} C_6H_4SH \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$.

Die freie Base scheidet sich bei der Zersetzung des salzsauren Salzes durch Alkalien als ein hochsiedendes, nach Champignons riechendes Oel ab; sie ist jedoch noch nicht in ganz reinem Zustande erhalten worden. Die Verbindung entsteht durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Nitrobenzolsulfochlorid nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4(NO_2)SO_2Cl + 12H = \left.\begin{matrix} C_6H_4SH \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + 4H_2O + HCl.$$

Zur Darstellung wird das Chlorid mit Zinn und Salzsäure behandelt, und aus dem Zinndoppelsalz auf gewöhnlichem Wege das salzsaure Salz dargestellt. Letzteres ist unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser und Alkohol, und bildet zarte perlmutterglänzende Krystalle, welche bei 232° schmelzen.

Anilinderivate, welche durch Substitution des Wasserstoffs in der Amidogruppe entstehen.

Es wurde bereits kurz angeführt, dass der Wasserstoff der Amidogruppe des Anilins durch ein- und mehrwerthige Radicale ersetzt werden kann, im letzteren Falle in der Weise, dass durch das mehrwerthige Radical mehrere Anilinreste zu einem Molecül zusammengehalten werden.

[1] Glutz u. Schranck, J. pr. Chem. II, 223. Biedermann, Berl. chem. Ges. 8, 1674.

Digitized by Google

Es sind Kohlenwasserstoffradicale, Säureradicale und Cyan an Stelle des Ammoniakwasserstoffs in das Anilin eingeführt worden. Von diesen Verbindungen sollen hier nur die Abkömmlinge mit Kohlenwasserstoffradicalen und mit Cyan abgehandelt werden, während die Derivate mit unorganischen und organischen Säureradicalen unter den Amiden ihren Platz finden.

Zu den Anilinderivaten, welche durch Substitution des Ammoniakwasserstoffs entstehen, gehört auch das Phenylhydrazin, ein Anilin, in welchem ein Atom Wasserstoff durch das einwerthige Radical $(NH_2)'$ ersetzt ist. Das Phenylhydrazin wird durch Umwandlung des Diazobenzols gebildet und soll daher im Anschluss an dieses beschrieben werden.

Anilinderivate mit einwerthigen Kohlenwasserstoffradicalen. Secundäre und tertiäre Amine.

Das Anilin verbindet sich, analog den früher beschriebenen Aminen der Sumpfgasreihe mit einem oder zwei Moleculen der Brom- oder Jodverbindung eines einatomigen Alkoholradicals zu dem brom- oder jodwasserstoffsauren Salz einer secundären oder tertiären Base. Letztere besitzt die Fähigkeit, noch ein Molecül der Halogenverbindung aufzunehmen und damit eine dem Salmiak oder Tetrāthylammoniumjodür entsprechende Verbindung zu erzeugen, z. B.:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{C_2H_5J}_{\text{Jodäthyl}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NJ}_{\text{Jodwasserstoffsaures Aethylanilin}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Aethylanilin}} + \underbrace{C_2H_5J}_{\text{Jodäthyl}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} NJ}_{\text{Jodwasserstoffsaures Diäthylanilin.}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Diäthylanilin}} + \underbrace{C_2H_5J}_{\text{Jodäthyl}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} NJ}_{\text{Triäthylphenylammoniumjodür.}}$$

Die beiden ersten Verbindungen werden durch Alkalien zersetzt und liefern neben Jodalkali die freien Basen, während die letztere erst beim Behandeln mit Silberoxyd in ein Ammoniumoxydhydrat übergeht, z. B.:

$$2\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} NJ\right) + Ag\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. = 2\,AgJ + 2\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} NOH.$$

Die Basen sind in ihrem ganzen chemischen Verhalten den Aminen mit den Alkoholradicalen aus der Fettsäurereihe ähnlich, was auch nach ihrer

analogen Bildungsweise zu erwarten ist. Die secundären und tertiären sind flüchtig und verbinden sich durch directe Addition mit Säuren zu Salzen, welche durch fixe Alkalien zerlegt werden.

Die dem Ammoniumoxydhydrat entsprechenden Verbindungen sind nicht ohne Zersetzung flüchtig und verhalten sich genau wie die früher beschriebenen Verbindungen der Fettsäurereihe.

Das Triäthylphenylammoniumoxydhydrat zerfällt z. B. in Diäthylanilin, Aethylen und Wasser:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} NOH}_{\text{Triäthylphenylammoniumhydrat}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Diäthylanilin}} + \underbrace{C_2H_4}_{\text{Aethylen}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Die Ammoniumbasen verbinden sich mit Säuren unter Austritt von Wasser zu Salzen, welche durch Alkalien nicht zerlegt werden.

Von den hier angedeuteten Verbindungen sind die Methyl-, Aethyl- und Amylderivate zuerst von Hofmann dargestellt und genauer untersucht worden, während von Fridau und Schiff Cetyl- und Allylabkömmlinge des Anilins beschrieben sind.

Tritt statt eines Alkoholradicals aus der Fettsäurereihe ein aromatisches Radical an die Stelle der vom Ammoniak stammenden Wasserstoffatome des Anilins, so entsteht eine Klasse von secundären und tertiären Basen, welche durch ihr ganzes Verhalten bedeutend von den eben besprochenen Verbindungen abweichen.

Die einfachsten derselben sind das Di- und Triphenylamin, welche durch Eintritt des bereits im Anilin enthaltenen einwerthigen Radicals Phenyl $(C_6H_5)'$ gebildet werden.

Diese Basen lassen sich nicht durch Einwirkung von Brom- oder Chlorbenzol auf freies Anilin darstellen, sondern entstehen erst beim Behandeln der Bromverbindung des Benzols mit Anilin, in welchem ein oder zwei Atome Wasserstoff durch Kalium vertreten sind, z. B.:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ K \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Anilinkalium}} + \underbrace{C_6H_5Br}_{\text{Brombenzol}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Diphenylamin}} + KBr$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ K_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Anilindikalium}} + \underbrace{2\,C_6H_5Br}_{\text{Brombenzol}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Triphenylamin.}} + 2\,KBr$$

Das Triphenylamin ist nicht mehr, wie das Diäthylanilin, im Stande, die Halogenverbindung eines einatomigen Kohlenwasserstoffs aufzunehmen, so dass dem Salmiak oder dem Ammoniumoxydhydrat analoge Verbindungen nicht erzeugt werden können.

Digitized by Google

Die beiden Basen sind unzersetzt flüchtig. Das Diphenylamin bildet mit einem Molecül Säure Salze, welche jedoch leicht zersetzbar sind. Das Triphenylamin zeigt keine basischen Eigenschaften mehr.

Die Phenylgruppe in den secundären und tertiären Aminen kann, wie im Anilin selbst, gewissen Umwandlungen unterliegen, indem Substitutionsproducte dieser Basen entstehen. Die meisten derselben sind durch Ueberführung von substituirten Anilinen in secundäre und tertiäre Amine dargestellt und nur wenige auf directem Wege aus den bereits gebildeten Basen erhalten worden.

Durch Einwirkung von salpetrigsaurem Amyläther auf tertiäre Anilinbasen entsteht eine merkwürdige Classe von Substitutionsproducten, die sogenannten Nitrosokörper, welche zur Zeit für das Anilin selbst noch unbekannt sind. Dieselben enthalten an Stelle eines Atoms Wasserstoff im Phenyl die einwerthige Gruppe $(NO)'$, und gehen durch Oxydation in Nitrokörper über.

Durch Behandlung von secundären Aminbasen entsteht eine andere Art von Nitrosokörpern. In denselben ist nicht der Wasserstoff des Radicals Phenyl, sondern der Amidogruppe durch das einwerthige Radical $(NO)'$ ersetzt.

Methylanilin.

$$\text{Zusammensetzung: } C_7H_9N = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Das Methylanilin wurde von Hofmann [1]) entdeckt. Es ist ein durchsichtiges Oel, welches zwischen 190 und 191° siedet. Sein Volumgewicht beträgt bei 15° 0,976. Das Oel hat einen eigenthümlichen Geruch. Es giebt keine Reaction mit Chlorkalk.

Das Methylanilin wurde zuerst durch Einwirkung von Brom- oder Jodmethyl auf Anilin dargestellt:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + JCH_3 = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NJ}_{\text{Jodwasserstoffsaures Methylanilin.}}$$

Dasselbe entsteht ferner durch Erhitzen von Chlorammonium, Anilin und Methylalkohol [2]) auf 300°, sowie auch durch Erhitzen von salzsaurem Anilin [3]) mit Methylalkohol auf 250° bis 300°. Die Bildung von salzsaurem Methylanilin erfolgt unter Abspaltung von Wasser, wie aus der folgenden Gleichung ersichtlich ist:

---

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **74**, 117. [2]) Chappat und Poirrier, Jahresber. d. Chem. 1866, 903. [3]) Hofmann und Martius, Berl. chem. Ges. **4**, 742.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{HCl}_{\text{Salzsäure}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O}_{\text{Methylalkohol}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}.NCl}_{\text{Salzsaures Methylanilin}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Ausser dem Methylanilin entstehen bei dieser Operation je nach der Menge des angewandten chlorwasserstoffsauren Anilins und der Dauer der Reaction noch andere Basen, nämlich Dimethylanilin und solche Verbindungen, in denen ein oder mehrere Atome Wasserstoff des Phenyls, C_6H_5, im Anilin durch Methyl ersetzt sind.

Das Methylanilin lässt sich ebenfalls aus den gummiartigen Substanzen gewinnen, welche bei der Darstellung der violetten Anilinfarben als Nebenproduct entstehen.

Zur Darstellung des Methylanilins aus Brom oder Jodmethyl werden dieselben in kleinen Portionen nach und nach zu dem Anilin gesetzt, da die Einwirkung sehr heftig und von starker Wärmeentwickelung begleitet ist. Die krystallinisch erstarrte Masse der jod- oder bromwasserstoffsauren Salze wird zur Abscheidung der freien Base mit Alkalien destillirt.

Um das im Handel als Monomethylanilin vorkommende Product von dem dasselbe verunreinigenden Anilin und Dimethylanilin zu befreien, hat Hofmann [1]) folgende Methode angegeben.

Das bei 190 bis 193° siedende Material wird zunächst zur Abscheidung von Anilin mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, die sich abscheidenden Krystalle von schwefelsaurem Anilin von Zeit zu Zeit mittelst Filtration durch Leinewand entfernt und die Operation so lange wiederholt, bis das Filtrat mit Schwefelsäure keine Krystallbildung mehr zeigt. Das Filtrat, ein Gemisch von freiem Methylanilin, Dimethylanilin und den schwefelsauren Salzen derselben, wird zunächst mit Alkalien zersetzt und darauf das Gemenge der freien Basen mit Chloracetyl behandelt. Die Acetylverbindung des Methylanilins scheidet sich in Krystallen ab, während das Dimethylanilin, welches keine Acetylverbindung zu liefern im Stande ist, als chlorwasserstoffsaures Salz in Lösung bleibt:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Methylanilin}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Dimethylanilin}} + \underbrace{C_2H_3OCl}_{\text{Chloracetyl}} =$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}N}_{\text{Methylacetanilid}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}NCl}_{\text{Salzsaures Dimethylanilin.}}$$

---

[1]) Hofmann, Berl. chem. Ges. 7, 523.

Digitized by Google

Das Methylacetanilid wird am besten durch Kochen mit Salzsäure zerlegt. Wird das Methylanilin auf 335° erhitzt, so geht es in Toluidin [1]) über. Die Salze sind krystallisirbar.

Das chlorwasserstoffsaure Methylanilin-Platinchlorid,

$$\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4,$$

wird zuerst als Oel erhalten, welches bald zu blassgelben Krystallschuppen erstarrt. Es wird rasch unter Zersetzung geschwärzt. Das oxalsaure Salz krystallisirt gut und ist ein beständiger Körper.

Cyanmethylanilin [2]), Anilido-Acetonitril, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_2CN \\ H \end{matrix}\right\} N$, bildet sich durch Einwirkung von Anilin auf Monochloracetonitril. Es bildet ein dickes gelbgefärbtes Oel, welches in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in Alkohol, Aether und concentrirten Säuren löslich ist. Das salzsaure Salz ist eine weisse krystallinische Masse, welche durch Wasser zersetzt wird. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge entsteht unter Entwickelung von Ammoniak eine krystallinische Verbindung, wahrscheinlich Phenylglycocoll, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_2CO_2H \\ H \end{matrix}\right\} N$.

Dimethylanilin.

Zusammensetzung: $C_8H_{11}N = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N$.

Das Dimethylanilin entsteht, wie bereits angegeben, bei der Darstellung des Methylanilins aus Methylalkohol und salzsaurem Anilin, und wird ausserdem durch Einwirkung von Jodmethyl auf Methylanilin dargestellt. Das Dimethylanilin ist ein farbloses, durchsichtiges Oel, welches bei 192° siedet. Das chlorwasserstoffsaure Salz ist nicht krystallisationsfähig.

Durch Einwirkung von oxydirenden Mitteln entstehen aus dem Dimethylanilin violette Farbstoffe. Beim Erhitzen im Salzsäurestrom bildet sich Chlormethyl und salzsaures Anilin [3]).

Substitutionsproducte des Dimethylanilins.

Das Monochlordimethylanilin [4]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} N$, ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche gegen 210° siedet.

---

[1]) Hofmann, Berl. chem Ges. 5, 720. [2]) Engler, Berl. chem. Ges. 6, 1103.
[3]) Lauth, Berl. chem. Ges. 6, 677. [4]) G. Krell, Berl. chem. Ges. 5, 878.

Das Dichlordimethylanilin[1], $\left.\begin{matrix}C_6H_3Cl_2\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}N$, ist ebenfalls eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei 234° liegt.

Das Trichlordimethylanilin[1], $\left.\begin{matrix}C_6H_2Cl_3\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}N$, bildet farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 32° und deren Siedepunkt gegen 257° gefunden wurde.

Die drei Verbindungen entstehen durch Einwirkung von Chlor auf Dimethylanilin und bilden gut krystallisirende Salze.

Monobromdimethylanilin[2], $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}N$. Zur Darstellung der Base wird Dimethylanilin in Eisessig gelöst und Brom eingetragen, bis die Flüssigkeit braunroth erscheint. Nach dem Verdünnen mit Wasser fällt sie auf Zusatz von Natronlauge in silberweissen, glänzenden Blättchen aus, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden.

Der Körper schmilzt bei 55°, er besitzt basische Eigenschaften. Das salzsaure Salz ist sehr zerfliesslich; das Platindoppelsalz ist krystallinisch.

Mononitrodimethylanilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_4(NO_2)\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}N$. Der Körper entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf in Eisessig gelöstes Dimethylanilin und durch Oxydation von Nitrosodimethylanilin[3] mit Ferridcyankalium in alkalischer Lösung oder mit übermangansaurem Kali.

Zur Darstellung nach letzterer Methode wird die salzsaure Lösung des Nitrosodimethylanilins mit einem Ueberschuss von übermangansaurem Kali versetzt, und das Product unter Umschütteln einige Stunden sich selbst überlassen. Darauf wird mit Aether ausgezogen, so lange derselbe noch deutlich gelb erscheint, und die nach dem Abdunsten des Aethers erhaltenen Krystalle mehrmals aus Aether-Alkohol umkrystallisirt.

Die Base bildet ziemlich grosse schwefelgelbe Krystalle, welche bei 169° schmelzen. Mit Salzsäure entsteht ein krystallinisches Salz.

Dinitrodimethylanilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_3(NO_2)_2\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}N$, wird durch Einwirkung von Salpetersäure auf Nitrosodimethylanilin dargestellt, bildet grosse gelbe Krystalle, welche bei 73,5° schmelzen.

Nitrosodimethylanilin[4], $\left.\begin{matrix}C_6H_4(NO)\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}N$. Die Base entsteht durch Einwirkung von salpetrigsaurem Amyläther und Salzsäure auf eine alko-

---

[1]) G. Krell, Berl. chem. Ges. 5, 878. [2]) A. Weber, Berl. chem. Ges. 8, 714. [3]) C. Schraube, Berl. chem. Ges. 8, 620. [4]) Bayer u. Caro, Berl. chem. Ges. 7, 809 u. 963. Schraube, Berl. chem. Ges. 8, 616.

holische Lösung von Dimethylanilin; ihre Entstehung lässt sich durch folgende Gleichung erklären:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} NHCl}_{\text{Salzsaures Dimethylanilin}} + \underbrace{NO_2H}_{\text{Salpetrige Säure}} = \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO)' \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} N.}_{\text{Nitrosodimethylanilin.}}$$

Zur Darstellung bringt man am zweckmässigsten 50 Thle. Dimethylanilin, 100 Thle. concentrirte Salzsäure und 600 Thle. eines Gemisches von 1 Vol. Salzsäure mit 2 Vol. Alkohol zusammen, kühlt stark mit Eis ab und setzt dann 75 Thle. auf 0^0 abgekühltes salpetrigsaures Amyl hinzu. Sobald die Menge der nach kurzer Zeit sich ausscheidenden Nadeln von salzsaurem Nitrosodimethylanilin nicht mehr zunimmt, werden dieselben auf ein Luftpumpenfilter gebracht und mit Aether-Alkohol ausgewaschen. Wird das so erhaltene salzsaure Salz mit Wasser angerührt und mit kohlensaurem Kali versetzt, so scheidet sich die reine Base in grünen Blättchen ab. Dieselben werden mit Aether ausgezogen und durch Verdunstung desselben rein erhalten.

Das Nitrosodimethylanilin krystallisirt aus seiner ätherischen Lösung in grossen, prachtvollen, grünen Blättern, welche bei 92^0 schmelzen und mit Wasserdämpfen flüchtig sind.

Durch Kochen mit Natronlauge wird das Nitrosodimethylanilin unter Wasseraufnahme in Nitrosophenol und Dimethylamin übergeführt:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO)' \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Nitrosodimethylanilin}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{C_6H_4(NO)'OH}_{\text{Nitrosophenol}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} (CH_3)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Dimethylamin}}$$

Durch oxydirende Mittel geht es in Nitrodimethylanilin oder Dinitrodimethylanilin, durch Einwirkung von reducirenden Substanzen in Phenylendimethyldiamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ (CH_3)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$, über.

Die Salze des Nitrosodimethylanilins krystallisiren gut und werden durch Zusatz von Säuren zu der ätherischen Lösung der freien Base dargestellt.

Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO)' \\ (CH_3)_2 \\ H \end{matrix}\right\} NCl$, welches auf dem oben beschriebenen Wege dargestellt wird, krystallisirt aus mit Salzsäure versetztem Alkohol in schönen gelben, kurzen Nadeln.

Das salpetersaure Salz wird aus Wasser in concentrisch gruppirten Nadeln mit starkem Seidenglanz erhalten.

Digitized by Google

Das schwefelsaure Salz, $\left(\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO)' \\ (CH_3)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N\right)_2 O_2SO_2$, setzt sich aus Wasser in schwefelgelben, mattglänzenden Krystallen ab.

Das pikrinsaure Salz bildet feine bräunlichgelbe, stark glänzende Blättchen.

Das saure oxalsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO)' \\ (CH_3)_2 \\ H \end{matrix}\right\} NC_2O_4H$, bildet sehr schöne prismatische Krystalle von honiggelber Farbe.

Das neutrale oxalsaure Salz, $\left(\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO)' \\ (CH_3)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N\right)_2 C_2O_4$, krystallisirt aus Methylalkohol unter Zusatz von etwas freiem Nitrosodimethylanilin in glänzenden, braunrothen kurzen Säulen, welche dem monoklinen System angehören.

Das Nitrosodimethylanilin hat grosse Neigung, sich mit anderen Körpern zu Additionsproducten zu verbinden, welche jedoch meist wieder sehr leicht zerfallen.

Das Nitrosodimethylanilin-Anilin,

$$\left(\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO)' \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} N\right)_2 . \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N,$$

entsteht durch gelindes Erhitzen von gleichen Theilen Anilin und Nitrosodimethylanilin mit dem fünffachen Gewicht Alkohol. Dasselbe krystallisirt unzersetzt aus Benzol in dunkelstahlblauen, im durchfallenden Licht chromgrünen Prismen, welche dem monoklinen System angehören.

Das Nitrosodimethylanilin-Paratoluidin,

$$\left(\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO)' \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} N\right)_2 . \left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N,$$

auf dieselbe Weise wie die Anilinverbindung dargestellt, bildet ebenfalls grosse stahlblaue Krystalle.

Das Nitrosodimethylanilin-Phenol,

$$\left(\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO)' \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} N\right)_2 . C_6H_5OH,$$

krystallisirt in braunen Nadeln, welche bereits beim Erhitzen auf 70° alles Phenol verlieren.

Das Nitrosodimethylanilin erzeugt ebenfalls mit Dimethylanilin eine Verbindung, welche in schönen hellgrünen Krystallen erhalten wird. Auch mit salpetersaurem Silber werden dunkelblaue, im durchfallenden Licht rothe Krystalle erhalten, von der Zusammensetzung:

$$\left(\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO)' \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} N\right)_2 . AgNO_3.$$

Digitized by Google

Trimethylphenylammoniumoxydhydrat.

Zusammensetzung: $C_9H_{15}NO = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} NOH.$

Das Dimethylanilin [1]) vereinigt sich unter heftiger Einwirkung mit Jodmethyl zu Trimethylphenylammoniumjodid:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Dimethylanilin}} + \underbrace{C_2H_3J}_{\text{Jodmethyl}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (CH_3)_3 \end{matrix}\right\} NJ}_{\text{Trimethylphenylammoniumjodür.}}$$

Durch Behandlung der wässerigen Lösung mit Silberoxyd entsteht eine stark alkalische Flüssigkeit, welche das Trimethylphenylammoniumoxydhydrat enthält:

$$2\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (CH_3)_3 \end{matrix}\right\} NJ\right) + Ag_2O + H_2O = 2\,AgJ + \underbrace{2\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (CH_3)_3 \end{matrix}\right\} NOH\right)}_{\text{Trimethylphenylammoniumoxydhydrat.}}$$

Die Base wird durch Verdampfen der wässerigen Lösung im luftleeren Raume als stark alkalische und sehr zerfliessliche Masse erhalten. Sie hat einen starken unangenehm bittern Geschmack, zerfällt beim Erhitzen in Dimethylamin, Wasser und verschiedene gasförmige Producte. Die Salze krystallisiren theilweise gut.

Die Jodverbindung wird aus Alkohol krystallisirt erhalten. Das pikrinsaure Salz ist krystallinisch und schwer löslich in Wasser.

Das chromsaure Salz, $(C_9H_{14}N)_2Cr_2O_7$, krystallisirt in prachtvollen Prismen, welche sich in etwa 200 Theilen kaltem, leichter in heissem Wasser lösen.

Aethylanilin.

Zusammensetzung: $C_8H_{11}N = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$

Das Aethylanilin ist ein farbloses, durchsichtiges, stark lichtbrechendes Oel, welches bei 204° siedet und dessen Volumgewicht bei 18° 0,954 beträgt. Es riecht dem Anilin ähnlich und wird an der Luft

[1]) Lauth, Jahresber. d. Chem. 1867, 502. Bull. soc. chim. (2) 7, 448.

Digitized by Google

schnell braun. Fichtenholz und Hollundermark werden von demselben schwach gelb gefärbt.

Das Aethylanilin [1]) entsteht durch Einwirkung von Brom- oder Jodäthyl auf Anilin und durch Einwirkung von Alkohol auf chlorwasserstoffsaures Anilin bei hoher Temperatur. Durch gelindes Erwärmen von Bromäthyl mit Anilin, oder durch längeres Stehen eines Gemisches beider Substanzen bildet sich das bromwasserstoffsaure Aethylanilin, aus welchem durch Zersetzung mit Kali die freie Base gewonnen wird.

Durch Einwirkung von Cyan auf eine Lösung von Aethylanilin in Alkohol entsteht ein krystallinischer Körper, welcher nach der Formel $C_{18}H_{22}N_4$ zusammengesetzt ist und wahrscheinlich Cyanäthylanilin ist. Derselbe bildet gut krystallisirende Salze.

Mit Brom, Phosgen, Chlorcyan, Schwefelkohlenstoff entstehen Producte, welche bis jetzt nicht genauer untersucht sind. Durch Einwirkung von Jodmethyl und Jodamyl entstehen die Jodhydrate des Methyl- und Amyläthylanilins. Sehr merkwürdig ist die Einwirkung von salpetriger Säure auf salpetersaures Aethylanilin [2]). Ein Theil des Aethylanilins wird in Salpetersäure-Diazobenzol, Alkohol und Wasser zerlegt, eine Reaction, welche durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} NHO_3}_{\text{Salpetersaures Aethylanilin}} + \underbrace{NHO_2}_{\text{Salpetrige Säure}} = \underbrace{C_6H_4N_2NHO_3}_{\text{Salpetersäure-Diazobenzol.}} + C_2H_5OH + H_2O$$

Ein anderer Theil jedoch wird in Nitrosoäthylanilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ (NO)' \end{matrix}\right\} N$, umgewandelt.

Dasselbe ist ein schwach gelblich gefärbtes, bittermandelölartig riechendes Oel, schwerer als Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, dagegen unlöslich in Wasser. Es verbindet sich weder mit Säuren noch mit Basen. Bei der Destillation wird der grösste Theil zersetzt. Wird seine alkoholische Lösung mit Zinkstaub [3]) und Eisessig behandelt, so wird Aethylanilin zurückgebildet.

Die Salze des Aethylanilins sind leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol. Aus letzterem krystallisiren dieselben am besten.

Das bromwasserstoffsaure Aethylanilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NBr$, krystallisirt aus seiner alkoholischen Lösung in grossen Tafeln.

---

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 74, 117. [2]) Griess, Berl. chem. Ges. 7, 218. [3]) Fischer, Berl. chem. Ges. 8, 1641.

Digitized by Google

Das salzsaure Aethylanilin-Platinchlorid, $\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4$, krystallisirt in langen glänzenden Nadeln.

Von dem Aethylanilin sind verschiedene Substitutionsproducte [1]) bekannt.

Aethylchloranilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, wird durch mehrtägiges Erhitzen von Chloranilin [1]) mit überschüssigem Bromäthyl auf 100⁰ dargestellt. Die freie Base bildet ein hochsiedendes Oel, welches noch unter 0⁰ flüssig bleibt, dasselbe zeigt in auffallender Weise den Geruch des Anisöls. Die Salze des Aethylchloranilins krystallisiren zum Theil gut und sind leichter löslich als diejenigen des Chloranilins.

Aethylbromanilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4Br \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$. Die Base [1]) wird, wie die vorige Verbindung, aus Bromanilin und Bromäthyl dargestellt, und ist ebenfalls ein hochsiedendes Oel.

Diäthylanilin [1]).

Zusammensetzung: $C_{12}H_{15}N = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N$.

Wird das Aethylanilin mit einem grossen Ueberschuss von Bromäthyl behandelt, so bildet sich das bromwasserstoffsaure Diäthylanilin, welches durch Destillation mit Alkalien die freie Base liefert. Dieselbe ist, wie die Monoäthylverbindung, ein farbloses Oel, dessen Siedepunkt bei 213,5⁰ liegt, und welches bei 18⁰ ein Volumgewicht von 0,939 besitzt. Es bleibt an der Luft farblos und bräunt sich nicht wie das Aethylanilin.

Bei Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine Sulfosäure, welche jedoch weder in freiem Zustande noch in Verbindung mit Basen in wohl charakterisirter Form erhalten werden kann.

---

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **74**, 117.

Digitized by Google

Das bromwasserstoffsaure Diäthylanilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}NBr$, bildet grosse vierseitige Tafeln, welche bei gelinder Wärme unzersetzt sublimirt werden können.

Das chlorwasserstoffsaure Diäthylanilin-Platinchlorid,

$$\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}NCl\right)_2 . PtCl_4,$$

wird als bald erstarrendes, braungelbes Oel erhalten. Aus verdünnten Lösungen krystallisirt dasselbe in gelben Nadeln.

Diäthylchloranilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$. Von Substitutionsproducten des Diäthylanilins ist die Chlorverbindung[1] dargestellt. Das bromwasserstoffsaure Salz derselben entsteht durch zweitägiges Erhitzen von trocknem Aethylchloranilin mit Bromäthyl auf 100°. Die freie Base wird durch Zersetzen mit Alkali und Ausschütteln mit Aether erhalten.

Das salzsaure Platindoppelsalz bildet ein gelbes Krystallpulver.

Nitrosodiäthylanilin[2], $\left.\begin{matrix}C_6H_4(NO)'\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}N$, wird auf demselben Wege wie die Methylverbindung durch Einwirkung von salpetrigsaurem Amyl, Alkohol und Salzsäure auf Diäthylanilin erhalten.

Es krystallisirt aus Aether in grossen grünen Prismen, welche bei 84° schmelzen und sich bei höherer Temperatur zersetzen. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Wasser. Er gleicht in seinem Verhalten genau dem Nitrosodimethylanilin. Seine Salze sind gelb und leichter in Wasser löslich als diejenigen der Methylverbindung. Mit Anilin, Phenol u. s. w. entstehen Doppelsalze. Durch Behandeln mit Natronlauge wird es in Nitrosophenol und Diäthylamin übergeführt.

Methyläthylanilin[1], $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$. Durch mehrtägiges Erhitzen einer Mischung von Jodmethyl mit Aethylanilin auf 100° wird das jodwasserstoffsaure Methyläthylanilin erhalten, welches bei der Behandlung mit Alkalien die Base in Gestalt eines Oels abscheidet. Dasselbe riecht ähnlich dem Methylanilin und giebt mit Chlorkalk keine Farben-

---

[1] Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **74**, 114. [2] A. Kopp, Berl. chem. Ges. **8**, 621.

Digitized by Google

reaction. Die Salze sind so leicht löslich, dass sie kaum krystallisiren. Auch das Platindoppelsalz der salzsauren Verbindung ist ein Oel.

Triäthylphenylammoniumoxydhydrat[1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}NOH$. Wird Diäthylanilin mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erwärmt, so theilt sich die klare Flüssigkeit bald in zwei Schichten, deren untere die zu einer halbfesten Krystallmasse erstarrte Jodverbindung obiger Base ist. Das Jodid wird durch Destillation von dem überschüssigen Jodäthyl und dem unzersetzten Diäthylanilin getrennt, und durch Digestion mit Silberoxyd zersetzt. Eine geringe Menge Diäthylanilin, welche der Jodverbindung immer beigemengt ist, bleibt in Wasser ungelöst und kann mit dem überschüssigen Silberoxyd und dem entstandenen Jodsilber durch Filtration von dem in Wasser gelösten Triäthylphenylammoniumoxydhydrat getrennt werden. Die wässerige Lösung des Hydrats bildet eine stark alkalische Flüssigkeit von bitterem Geschmack, welche beim Eindampfen in Wasser, Aethylen und Diäthylanilin zerlegt wird:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}NOH}_{\text{Triäthylphenylammoniumoxydhydrat}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N}_{\text{Diäthylanilin}} + H_2O + \underbrace{C_2H_4}_{\text{Aethylen.}}$$

Die Salze krystallisiren zum Theil gut. Das Triäthylphenylammoniumchlorid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}NCl$, ist leicht krystallisirt zu erhalten.

Das Platindoppelsalz des Chlorids, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}NCl\right)_2 . PtCl_4$, ist ein blassgelber amorpher, in Wasser fast unlöslicher, in Alkohol und Aether ganz unlöslicher Niederschlag.

Das Triäthylphenylammoniumjodid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}NJ$, bildet eine weisse krystallinische Masse.

Die Verbindungen der Base mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxalsäure krystallisiren ebenfalls.

Amylanilin[2]).

Zusammensetzung: $C_{11}H_{17}N = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}N$.

Eine Mischung von Anilin und Bromamyl setzt schon in der Kälte nach einigen Tagen prachtvolle Krystalle von bromwasserstoffsaurem

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 79, 11. [2]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 74, 117.

Digitized by Google

Anilin ab, während Amylanilin in Lösung bleibt. Beim Erhitzen der Mischung im Wasserbade und bei einem Ueberschuss von Bromamyl, wird alles Anilin in bromwasserstoffsaures Amylanilin umgewandelt. Die Base wird auf dem gewöhnlichen Wege durch Zersetzung der Bromverbindung mit Alkalien dargestellt, sie ist ein farbloses Oel, welches bei 258° constant siedet. Sie besitzt in der Kälte einen angenehmen Geruch nach Rosen, riecht beim Erhitzen nach Amylalkohol. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht aus derselben Nitrophenol, Amylamin und Ammoniak.

Die Base bildet mit Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure und Oxalsäure schöne, in Wasser ziemlich schwer lösliche Salze, welche den eigenthümlichen Fettglanz der krystallinischen Amylverbindungen besitzen und beim Erhitzen mit Wasser zu einem aufschwimmenden Oel schmelzen.

Diamylanilin [1]).

Zusammensetzung: $C_{16}H_{27}N = \left.\begin{array}{c} C_6H_5 \\ C_5H_{11} \\ C_5H_{11} \end{array}\right\} N.$

Die Verbindung wird durch Alkalien aus dem bromwasserstoffsauren Diamylanilin abgeschieden, welches durch zweitägiges Erhitzen von Amylanilin mit überschüssigem Bromamyl im Wasserbade erhalten wird. Sie ist ein bei 275° bis 280° siedendes Oel, welches den Geruch des Amylanilins besitzt. Die Salze sind sehr schwer löslich in Wasser und werden beim Vermischen der Base mit den entsprechenden Säuren zuerst als Oele ausgeschieden, welche beim Erkalten zu fettglänzenden Krystallmassen erstarren.

Methylamylanilin [2]), $\left.\begin{array}{c} C_6H_{15} \\ C_5H_{11} \\ CH_3 \end{array}\right\} N.$ Diese Base entsteht bei der trocknen Destillation des Methyläthylamylphenylammoniumoxydhydrats (s. S. 188) neben Aethylen und Wasser:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{c} C_6H_5 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \\ C_5H_{11} \end{array}\right\} NOH}_{\text{Methyläthylamylphenyl-ammoniumoxydhydrat}} = \underbrace{\left.\begin{array}{c} C_6H_5 \\ CH_3 \\ C_5H_{11} \end{array}\right\} N}_{\text{Methylamyl-anilin}} + H_2O + \underbrace{C_2H_4}_{\text{Aethylen.}}$$

Sie ist ein Oel von angenehmem Geruch und bildet krystallinische Salze.

---

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **74**, 117. [2]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **79**, 15.

Digitized by Google

Aethylamylanilin [1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} N$. Wird eine Mischung von Bromäthyl und Amylanilin oder von Bromamyl und Aethylanilin zwei Tage im Wasserbade erwärmt, so entsteht das bromwasserstoffsaure Salz der Base.

Das Aethylamylanilin ist ein farbloses Oel, welches bei 262° siedet. Das salzsaure und bromwasserstoffsaure Salz krystallisiren leicht; letzteres zerfällt bei der Destillation in Aethylanilin und Bromamyl:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} NHBr}_{\text{Bromwasserstoffsaures Aethylamylanilin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Aethylanilin}} + \underbrace{C_5H_{11}Br}_{\text{Bromamyl}}.$$

Das salzsaure Aethylamyl-Platinchlorid wird zuerst als orangegelbes Oel erhalten, welches nach einiger Zeit zu Krystallen erstarrt.

Methyläthylamylphenylammoniumoxydhydrat [2]), $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} NOH$.

Das Jodid dieser Base wird durch Einwirkung von Jodmethyl auf Aethylamylanilin erhalten.

Wird die wässerige Lösung der Jodverbindung mit Silberoxyd behandelt, so entsteht die stark alkalische Lösung der freien Base. Dieselbe wird bei der Destillation in Methylamylanilin, Aethylen und Wasser zersetzt, wie bereits oben angeführt wurde.

Das Methyläthylamylphenylammoniumjodid bildet weisse, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Das Platindoppelsalz des Chlorids,

$$\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4,$$

ist ein heller amorpher Niederschlag.

Cetylanilin [3]).

$$\text{Zusammensetzung: } C_{22}H_{39}N = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_{16}H_{33} \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Aus einer Mischung von Jodcetyl mit etwas mehr als einem Aequivalent Anilin, scheiden sich schon in der Kälte, besser beim Er-

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 74, 114. [2]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 79, 11. [3]) Fridau, Ann. Chem. Pharm. 83, 29.

Digitized by Google

wärmen auf 100°, Krystalle von jodwasserstoffsaurem Anilin aus, welche von dem ebenfalls entstandenen Cetylanilin durch Behandlung mit Wasser und Aether getrennt werden. Letzteres wird zuerst in das salzsaure Salz übergeführt, dieses durch Behandlung mit Kali zersetzt und die freie Base durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt.

Dieselbe krystallisirt in silberglänzenden Schuppen, welche bei 42° schmelzen und bei 28° zu einer gelblichweissen krystallinischen Masse erstarren. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, und ohne Wirkung auf Metallsalze und Pflanzenfarben. Die Salze krystallisiren gut.

Das salzsaure und salpetersaure Cetylanilin krystallisiren in weissen glänzenden Blättchen. Das oxalsaure Cetylanilin bildet weisse verfilzte Nadeln. Das schwefelsaure Salz ist am leichtesten löslich.

Das salzsaure Cetylanilin-Platinchlorid,

$$\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_{16}H_{33}\\H_2\end{matrix}\right\}NCl\right)_2 . PtCl_4,$$

wird in röthglichgelben krystallinischen Flocken erhalten.

Dicetylanilin[1]).

Zusammensetzung: $C_{38}H_{71}N = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_{16}H_{33}\\C_{16}H_{33}\end{matrix}\right\}N.$

Cetylanilin verbindet sich mit Jodcetyl zu dem jodwasserstoffsauren Salz der Base. Die Reinigung desselben, wie auch der freien Base ist schwierig. Dieselbe ist dem Cetylanilin sehr ähnlich, aber leichter schmelzbar und selbst in siedendem Alkohol schwer löslich.

Das salzsaure Dicetylanilin ist körnig; seine Lösung giebt mit Platinchlorid einen weissen Niederschlag von salzsaurem Dicetylanilin-Platinchlorid, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_{16}H_{33})_2\\H\end{matrix}\right\}NCl\right)_2 . PtCl_4$, welcher durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt werden kann.

---

[1]) Fridau, Ann. Chem. Pharm. **83**, 29.

Allylanilin[1]).

Zusammensetzung: $C_9H_{11}N = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_3H_5\\H\end{matrix}\right\} N$.

Eine Mischung von Anilin mit Jodallyl erhitzt sich nach kurzer Zeit unter Bildung einer Krystallmasse von jodwasserstoffsaurem Allylanilin, aus welcher durch Kali die freie Base abgeschieden werden kann. Dieselbe ist ein brennend schmeckendes, nach Anilin und Geranium riechendes Oel, welche bei 25° ein specif. Gew. von 0,982 besitzt, und bei 208 bis 209° siedet. Sie ist in Wasser etwas löslich und bildet krystallinische, leicht lösliche Salze, welche sich in Berührung mit unterchlorigsaurem Kalk violett färben. Das salzsaure Allylanilin-Platinchlorid, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4$, wird als ein harziger Niederschlag erhalten, welcher später krystallinisch wird.

Allyläthylanilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_3H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\} N$. Durch mehrtägiges Erhitzen von Allylanilin mit Jodäthyl wird das jodwasserstoffsaure Salz dieser Base in Form einer krystallinischen Masse erhalten, aus welcher Kali die freie Base abscheidet. Sie ist ein zwischen 220 und 225° siedendes dickes gelbes Oel, welches leicht lösliche Salze bildet.

Das saure oxalsaure Allyläthylanilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_3H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\} NC_2O_4H_2$, krystallisirt in kugelförmigen Aggregaten kleiner Nadeln.

Diphenylamin.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{11}N = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\} N$.

Das Diphenylamin wurde im Jahre 1864 von Hofmann[2]) entdeckt.

Die Base krystallisirt aus heissem Ligroin in blendend weissen Blättchen, welche im Aussehen dem Naphtalin ähnlich sind. Dieselben[3]) schmelzen bei 54° und sieden constant bei 310°. Die Base be-

---

[1]) Schiff, Jahresber. 1864, 412. Ann. Chem. Pharm. Suppl. 3, 342.
[2]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 132, 163. [3]) Graebe, Berl. chem. Ges. 7, 49.

Digitized by Google

sitzt, besonders nach dem Erwärmen, einen angenehmen Blumengeruch und einen aromatischen, brennenden Geschmack. In Wasser ist sie fast unlöslich, leicht löslich jedoch in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin.

Das Diphenylamin wurde zuerst durch trockne Destillation von Triphenylrosanilin oder Anilinblau dargestellt. Die Base bildet sich ausserdem durch Destillation von Rosanilin, Leukanilin und Melanilin, wenn auch nur in geringen Mengen. Sie kann ebenfalls, und zwar in reichlicher Menge, durch Einwirkung von Anilin auf salzsaures Anilin [1]) erhalten werden und entsteht endlich durch Erwärmen von Anilinkalium [2]) mit Brombenzol. Die Bildung aus Anilin und salzsaurem Anilin wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NCl + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N + NH_4Cl.$$

Zur Darstellung aus Triphenylrosanilin wird dasselbe der Destillation unterworfen; das Destillat rectificirt und das zwischen 280° und 300° übergehende Product mit Salzsäure behandelt. Das dabei entstehende salzsaure Diphenylamin wird zunächst mit kaltem Alkohol gewaschen, darauf in heissem Alkohol gelöst und die beim Erkalten auskrystallisirenden weissen Nadeln durch Ammoniak zersetzt. Die freie Base scheidet sich zunächst in Oeltropfen ab, welche jedoch bald erstarren.

Am vortheilhaftesten wird das Diphenylamin aus Anilin und salzsaurem Anilin dargestellt. Man erhitzt $1\frac{1}{2}$ Mol. reines Anilin mit 1 Mol. salzsaurem Anilin in einem langhalsigen, mit Rückflusskühler versehenen Kolben 30 bis 35 Stunden lang auf 210 bis 240° Es entwickelt sich Ammoniak und als Rückstand, welcher ungefähr $\frac{1}{5}$ des angewandten Anilins an Diphenylamin enthält, bleibt ein Gemenge von salzsaurem Diphenylamin, salzsaurem Anilin und freiem Anilin, nebst wechselnden Mengen von Farbstoffen. Die Masse wird mit heisser verdünnter Salzsäure behandelt, und das krystallinisch abgeschiedene salzsaure Diphenylamin durch Wasser zersetzt. Die freie Base scheidet sich als bald erstarrendes Oel ab und wird nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Aether oder Benzol durch Destillation im Zustande vollkommener Reinheit erhalten.

Wird Diphenylamin oder eins seiner Salze mit Salzsäure gemischt und dann tropfenweise Salpetersäure hinzugefügt, so nimmt das Gemisch eine schön blaue Farbe an. Die Reaction ist sehr empfindlich und erlaubt ganz geringe Mengen der Base nachzuweisen. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure tritt ebenfalls eine blaue Farbenreaction ein.

Beim Erhitzen von Diphenylamin mit Toluidin und Quecksilberchlorid oder Arsensäure, entsteht ein violettblauer Farbstoff, welcher nach Hofmann wahrscheinlich Monophenylrosanilin ist.

---

[1]) De Laire, Girard u. Chapoteaut, Compt. rend. 63, 91. [2]) Merz u. Weith, Berl. chem. Ges. 1878, 1514.

Digitized by Google

Durch Einwirkung von Chlorcyan [1]) auf Diphenylamin entsteht, je nach den Bedingungen des Versuchs, Tetraphenylguanidin oder ein polymeres Diphenylcyanamid. Beim Durchleiten durch glühende Röhren liefert es Carbazol [2]).

Beim Erhitzen von Diphenylamin [3]) mit Salzsäure und Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol entstehen Methyl-, Aethyl- und Amyldiphenylamin.

Das Diphenylamin bildet mit starken Säuren Salze, welche aber sehr unbeständig sind und bereits beim Behandeln mit Wasser zersetzt werden. Das salzsaure Diphenylamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl$, krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, welche an der Luft bald blau werden, und denen durch Waschen mit Wasser die ganze Säure entzogen werden kann.

Substitutionsproducte des Diphenylamins.

Es sind sehr wenig Substitutionsproducte des Diphenylamins, welche in zahlreichen Isomerien existiren müssen, dargestellt, und nur die Nitroderivate etwas näher untersucht.

Tetrachlordiphenylamin [4]), $C_{12}H_7Cl_4N$ vielleicht $= \left.\begin{matrix} C_6H_3Cl_2 \\ C_6H_3Cl_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$, bildet farblose Prismen oder Nadeln, welche bei 133 bis 134° schmelzen und in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht löslich sind. Die Verbindung bildet sich durch Einleiten von Chlor in eine Eisessiglösung von Diphenylamin.

Tetrabromdiphenylamin [4]), $\left.\begin{matrix} C_6H_3Br_2 \\ C_6H_3Br_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$. Dasselbe scheidet sich beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Diphenylamin mit Brom als gelber krystallinischer Niederschlag aus. Es ist wenig löslich in kaltem Alkohol und krystallisirt aus kochendem in farblosen durchsichtigen Nadeln, welche bei 182° schmelzen.

Hexabromdiphenylamin [5]), $C_{12}H_5Br_6N$, entsteht neben der Tetrabromverbindung und krystallisirt aus Benzol in farblosen Prismen, welche bei 218° schmelzen. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und beinahe unlöslich in Alkohol.

---

[1]) Weith, Berl. chem. Ges. **7**, 843. [2]) Graebe, Berl. chem. Ges. **5**, 376. [3]) Girard, Berl. chem. Ges. **7**, 1790. [4]) Gnehm, Berl. chem. Ges. **8**, 1040. [5]) Gnehm, Berl. chem. Ges. **8**, 925.

Digitized by Google

Mononitrodiphenylamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, wird durch Behandlung von Nitrodiphenylbenzamid, $\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_6H_5 \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} N$, mit Kalilauge erhalten und bildet prachtvolle gelbrothe Nadeln.

Dinitrodiphenylamin, $C_{12}H_8(NO_2)_2N$. Dieser Körper ist in zwei isomeren Modificationen dargestellt. Das eine Dinitrodiphenylamin entsteht wie die Monoverbindung durch Einwirkung von Kalilauge auf Dinitrodiphenylbenzamid und krystallisirt aus Alkohol in rothgelben Nadeln mit metallisch blauem Reflex. Seine Constitution wird wahrscheinlich durch die Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_6H_4(NO_2) \\ H \end{matrix}\right\} N$$

ausgedrückt.

Das zweite Dinitrodiphenylamin[1]), welchem die Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)_2 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\}$$

zugelegt werden muss, wird beim Erwärmen von Bromdinitrobenzol mit Anilin erhalten, und krystallisirt in langen, dünnen, glänzenden, scharlachrothen Nadeln, welche bei 153° schmelzen. Seine Bildung wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_6H_3(NO_2)_2Br + 2\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N\right) = \left.\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)_2 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NBr.$$

Trinitrodiphenylamin, $C_{12}H_8(NO_2)_3N$. Diese Verbindung ist in drei isomeren Modificationen dargestellt.

α-Trinitrodiphenylamin[2]), $\left.\begin{matrix} C_6H_2(NO_2)_3 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, entsteht durch Erwärmen von Pikrylchlorid (Trinitrochlorbenzol), $C_6H_2(NO_2)_3Cl$, mit Anilin. Es bildet prächtig grosse, im reflectirten Licht scharlachrothe, im durchfallenden Licht gelbe Prismen, deren Schmelzpunkt bei 175° liegt. Die durch obige Formel ausgedrückte Constitution ergiebt sich aus der Bildungsweise des Körpers:

$$C_6H_2(NO_2)_3Cl + 2\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N\right) = \left.\begin{matrix} C_6H_2(NO_3)_3 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl.$$

---

[1]) Clemm, Berl. chem. Ges. 3, 226. [2]) Clemm, Berl. chem. Ges. 3, 725.

Digitized by Google

β-Trinitrodiphenylamin[1] (Paradinitrophenylmetanitroanilin), $\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_6H_3(NO_2)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$, entsteht durch Einwirkung von Paradinitrobrombenzol auf Metanitroanilin in alkoholischer Lösung. Es bildet gelbe glänzende Krystalle, welche bei 189° schmelzen.

γ-Trinitrodiphenylamin (Paradinitrophenylparanitroanilin), $\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_6H_3(NO_2)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$, wird wie die vorige Verbindung aus Paranitroanilin dargestellt und ist ein gelbes leichtes Pulver, welches bei 181° schmilzt.

Tetranitrodiphenylamin, $C_{12}H_7(NO_2)_4N$. Es existiren zwei Modificationen dieser Verbindung, welche durch Einwirkung von Pikrylchlorid auf Meta- und Paranitroanilin dargestellt sind.

$$\underbrace{C_6H_2(NO_2)_3Cl}_{\text{Pikrylchlorid}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4NO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Nitroanilin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_6H_2(NO_2)_3 \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Tetranitrodiphenylamin.}} + HCl.$$

α-Tetranitrodiphenylamin (Trinitrophenylmetanitroanilin),

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_6H_2(NO_3)_3 \\ H \end{matrix}\right\} N,$$

bildet kleine orangegelbe, durchsichtige Krystalle, welche bei 205° schmelzen.

β-Tetranitrodiphenylamin (Trinitrophenylparanitroanilin),

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_6H_2(NO_2)_3 \\ H \end{matrix}\right\} N,$$

ist der vorigen Verbindung sehr ähnlich und schmilzt bei 216°.

$$\text{Hexanitrodiphenylamin, } C_{12}H_5(NO_2)_6N = \left.\begin{matrix} C_6H_2(NO_2)_3 \\ C_6H_2(NO_2)_3 \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Durch Behandlung der beiden Tetranitrodiphenylamine mit Salpetersäure entstehen zwei isomere Hexanitroderivate. Die aus Trinitrophenylmetanitroanilin dargestellte Verbindung bildet kleine gelbe Krystalle, welche bei 261° schmelzen, während die aus Trinitrophenylparanitroanilin

---

[1] Austen, Berl. chem. Ges. 7, 1248.

Digitized by Google

dargestellten, ebenfalls gelben, Prismen bei 238° schmelzen. Beide Körper explodiren beim Erhitzen mit grosser Heftigkeit.

Die Verbindungen zeigen Basen gegenüber das Verhalten von Säuren, indem der Wasserstoff des Ammoniaks durch Metalle ersetzt wird. Durch Einwirkung der bei 238° schmelzenden Verbindung auf kohlensauren Baryt entsteht ein in kleinen hübschen rothen Nadeln krystallisirendes Bariumsalz, welchem folgende Formel zukommt.

$$\left.\begin{array}{l}C_6H_2(NO_2)_3\\C_6H_2(NO_2)_3\end{array}\right\}N$$
$$Ba$$
$$\left.\begin{array}{l}C_6H_2(NO_2)_3\\C_6H_2(NO_2)_3\end{array}\right\}N.$$

Methyldiphenylamin [1]), $\left.\begin{array}{r}(C_6H_5)_2\\CH_3\end{array}\right\}N$, ist ein farbloses Oel, welches bei 282° siedet. Zur Darstellung lässt man Jodmethyl auf Diphenylamin einwirken, oder man erhitzt salzsaures Diphenylamin mit Methylalkohol 10 bis 12 Stunden im geschlossenen Rohr auf 200 bis 250°.

Zur Trennung des Methyldiphenylamins vom Diphenylamin wird die Reactionsmasse mit Salzsäure behandelt und das krystallinisch sich abscheidende salzsaure Diphenylamin von dem flüssigen Salz der Methylbase durch Filtration getrennt. Das Methyldiphenylamin [2]) zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° in Chlormethyl und Diphenylamin. Beim Durchleiten [3]) durch glühende Röhren wird unter Abspaltung des Methyls wesentlich Carbazol, Benzol, Anilin und Cyanbenzol gebildet. Wird Methyldiphenylamin, in Eisessig gelöst, mit Brom behandelt, so entstehen Bromsubstitutionsproducte desselben. Die Tribromverbindung krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, welche bei 98° schmelzen. Die Tetrabromverbindung bildet ebenfalls farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 129° liegt.

Nach Angaben von Girard und Vogt [4]) entsteht bei der Einwirkung von Methylanilin auf Diphenylamin ebenfalls Methyldiphenylamin, welches jedoch von dem eben beschriebenen abweichende Eigenschaften zeigt.

Aethyldiphenylamin, $\left.\begin{array}{r}(C_6H_5)_2\\C_2H_5\end{array}\right\}N$, durch Erhitzen von Aethylalkohol mit salzsaurem Diphenylamin dargestellt, bildet eine ölige Flüssigkeit, welche bei 295 bis 297° siedet. Mit Salpetersäure entsteht eine violettrothe Färbung, welche mit Wasser carmoisinroth wird.

---

[1]) Girard, Bull. de soc. chim. 123, 2. Bardy, Compt rend. 73, 751. Zeitschr. d. Chem. 1871, 469. [2]) Gnehm, Berl. chem. Ges. 8, 925, 1040. [3]) Graebe, Berl. chem. Ges. 7, 49. [4]) Compt rend. 73, 627. Zeitschr. d. Chem. 1871, 468.

Digitized by Google

Amyldiphenylamin, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}N$, wird wie die vorigen Verbindungen aus Amylalkohol und salzsaurem Diphenylamin dargestellt. Es bildet ein Oel, welches bei 330 bis 340° siedet. Mit Salpetersäure giebt es eine blaue Farbenreaction.

Triphenylamin.

Zusammensetzung: $C_{18}H_{15}N = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N.$

Dasselbe [1]) krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen Schuppen, aus Ligroin in grossen Krystallen. Die ätherische Lösung liefert grosse, prachtvolle, glasglänzende Krystalle, welche dem quadratischen System angehören. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 127°. Es ist ein wenig löslich in kaltem und nicht sehr leicht löslich in heissem Alkohol, löst sich jedoch ziemlich gut in Benzol.

Das Triphenylamin wurde von Merz und Weith durch Einwirkung von Brombenzol auf Anilindikalium oder auf Diphenylaminkalium dargestellt.

I.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\K_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Anilindikalium}} + \underbrace{2\,C_6H_5Br}_{\text{Brombenzol}} = \underbrace{2\,KBr}_{\text{Bromkalium}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N}_{\text{Triphenylamin.}}$$

II.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\K\end{matrix}\right\}N}_{\text{Diphenylaminkalium}} + \underbrace{C_6H_5Br}_{\text{Brombenzol}} = \underbrace{KBr}_{\text{Bromkalium}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N}_{\text{Triphenylamin.}}$$

Zur Darstellung aus Anilin wird dieses zunächst mit metallischem Kalium behandelt. Die Einwirkung beginnt bereits in der Kälte unter starker Wasserstoffentwickelung, welche beim Erwärmen ziemlich heftig wird. Die Masse schäumt dabei stark, wird roth und dickflüssig, und nach etwa einstündigem Erhitzen ist alles Kalium gelöst. Das so erhaltene Anilinkalium wird mit Anilin gemengt und das Brombenzol nach und nach dem erhitzten Gemisch hinzugefügt. Das Reactionsproduct wird zunächst mit verdünnter Salzsäure gekocht und das ungelöst bleibende Oel nach dem Trocknen der Destillation unterworfen. Bei 300° destillirt zunächst ein hellgelbes, dickflüssiges Oel über, welches nur Diphenylamin

---

[1]) Merz u. Weith, Berl. Chem. Ges. 6, 1514.

Digitized by Google

enthält, während später bei viel höherer Temperatur eine stark gefärbte Flüssigkeit übergeht, welche beim Erkalten Krystalle von Triphenylamin absondert. Dieselben werden zunächst aus siedendem Alkohol und dann aus Ligroin umkrystallisirt.

Zur Darstellung aus Diphenylamin wird dieses ebenfalls mit Kalium behandelt und das entstehende Product in derselben Weise wie das aus Anilin dargestellte mit Brombenzol zersetzt.

Das Triphenylamin zeigt keine basischen Eigenschaften und verbindet sich daher nicht mit Säuren. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich schon in der Kälte zuerst mit violetter, später mit prachtvoll blauer Farbe auf. Eine Lösung von Triphenylamin in Eisessig zeigt diese Farben besonders schön. Durch Salpetersäure wird die Eisessiglösung prächtig grün gefärbt, bei mehr Zusatz von Salpetersäure wird die Lösung gelb, unter Abscheidung gelber Flocken.

Anilinderivate mit zweiwerthigen Kohlenwasserstoffradicalen.

Werden die Wasserstoffatome im Anilin durch zweiwerthige Kohlenwasserstoffradicale ersetzt, so entstehen Verbindungen, welche den früher beschriebenen Diaminen an die Seite gestellt werden können. Man kennt zwei Reihen von solchen Anilinabkömmlingen; die einen entstehen durch Einwirkung von Halogenverbindungen der zweiwerthigen Alkoholradicale auf Anilin, während die andern durch Einwirkung von Aldehyden hervorgebracht werden.

Anilinderivate mit zweiwerthigen Alkoholradicalen.

Bei der Einwirkung von Aethylenbromid, $C_2H_4Br_2$, auf Anilin ersetzt das zweiwerthige Radical Aethylen, $(C_2H_4)''$, den Wasserstoff in zwei Molecülen Anilin und vereinigt dieselben zu einer Verbindung, und zwar tritt, je nach dem Verhältniss der auf einander wirkenden Mengen Anilin und Aethylenbromid, das Radical Aethylen ein- oder zweimal in das Doppelmolecül Anilin ein, indem die folgenden Verbindungen entstehen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{2 Mol. Anilin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\C_2H_4''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Aethylendiphenyldiamin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\C_2H_4''\\C_2H_4''\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Diäthylendiphenyldiamin.}}$$

Bei der Einwirkung dieser Halogenverbindungen zweiwerthiger Alkoholradicale auf Anilin entstehen, ähnlich wie bei der Einwirkung von Halogenverbindungen der einwerthigen Alkoholradicale, zuerst durch

Digitized by Google

directe Addition die brom- oder chlorwasserstoffsauren Salze der beiden Basen, aus welchen durch Zersetzung mit Kali die freien Basen dargestellt werden können, z. B.:

$$\underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right)}_{\text{Anilin}} + \underbrace{C_2H_4Br_2}_{\text{Aethylenbromid}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\C_2H_4''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2(HBr)_2}_{\text{Bromwasserstoffsaures Aethylendiphenyldiamin.}}$$

$$\underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right)}_{\text{Anilin}} + \underbrace{2(C_2H_4Br_2)}_{\text{Aethylenbromid}} = 2\,HBr + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\C_2H_4''\\C_2H_4''\end{matrix}\right\}N_2(HBr)_2}_{\text{Bromwasserstoffsaures Diäthylendiphenyldiamin.}}$$

Beide Basen sind zweisäurig, sie verbinden sich mit 2 Aequivalenten Säure zu neutralen Salzen.

In dem Aethylendiphenyldiamin können die beiden Wasserstoffatome des Ammoniaks noch durch zwei einwerthige oder ein zweiwerthiges Radical ersetzt werden.

Es entstehen auf diese Weise Ammoniakbasen, welche ihrerseits noch die Fähigkeit besitzen, ähnlich den tertiären Aminen sich mit einem Molecül der Jodverbindungen eines einwerthigen Alkoholradicals zu Jodiden von nicht flüchtigen Ammoniumbasen zu vereinigen. Letztere werden durch Einwirkung von Kali aus ihren Jodverbindungen gewonnen. Es muss hierbei hervorgehoben werden, dass sich die tertiäre Ammoniakbase, wie man nach dem Charakter derselben als zweisäurige Base erwarten sollte, nicht mit zwei Molecülen Jodmethyl etc. verbindet, sondern nur ein Molecül aufnimmt.

Methylendiphenyldiamin[1], $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\CH_2''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$.

Durch Einwirkung von Methylenjodid auf Anilin bei höherer Temperatur entsteht eine Krystallmasse, aus welcher die freie Base als dickflüssige Materie, welche nicht zur Krystallisation zu bringen ist, erhalten werden kann. Die Zusammensetzung derselben wurde nur durch die Analyse des schwefelsauren Salzes, welches aus seiner wässerigen Lösung durch Alkohol als schwach krystallinischer Niederschlag gefällt ward, festgestellt. Alle anderen Salze sind nicht in krystallinischem Zustande zu erhalten.

[1] J. Lermontoff, Berl. chem. Ges. 7, 1252.

Digitized by Google

Aethylendiphenyldiamin [1]), $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_4\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$.

Dasselbe ist eine krystallinische Masse, leicht löslich in Alkohol und Aether. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 59°.

Darstellung. Beim Vermischen von Bromäthylen (1 Vol.) mit einem grossen Ueberschuss von Anilin (4 Vol.) entsteht sehr schnell eine Krystallmasse, aus welcher durch Wasser eine grosse Menge von bromwasserstoffsaurem Anilin ausgezogen werden kann, während eine braune harzige Substanz ungelöst bleibt, welche nach und nach unvollkommen krystallinisch wird. Dieselbe wird mit Salzsäure behandelt und das salzsaure Salz am besten durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in reinem Zustand erhalten. Die wässerige Lösung desselben giebt durch Zersetzung mit Kali die freie Base in Gestalt eines bald krystallisirenden Oels.

Die Bildung des Aethylendiphenylamins erfolgt, wie bereits angeführt wurde, analog der Entstehung des Aethylanilins, in der Weise, dass zuerst das bromwasserstoffsaure Salz der Base gebildet wird, welches dann durch Einwirkung von Kali in die freie Base und Bromkalium zerlegt wird:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_4\\ H_4\end{matrix}\right\} N_2Br_2}_{\text{Bromwasserstoffsaures Aethylendiphenyldiamin.}} + \underbrace{2\,KOH}_{\text{Kali}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_4\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Aethylendiphenyldiamin.}} + 2\,KBr + 2\,H_2O$$

Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_4\\ H_4\end{matrix}\right\} N_2Cl_2$, ist krystallinisch. Mit Platinchlorid entsteht aus demselben das salzsaure Aethylendiphenyldiamin-Platinchlorid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ C_2H_4\\ H_4\end{matrix}\right\} N_2Cl_2 \,.\, PtCl_4$.

Wird die Base mit Aethylenbromid behandelt, so entsteht das unten beschriebene Diäthylendiphenyldiamin.

Diäthyläthylendiphenyldiamin, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_4\\ (C_2H_5)_2\end{matrix}\right\} N_2$.

Das jodwasserstoffsaure Salz dieser Base entsteht durch mehrstündiges Erhitzen von Aethylendiphenyldiamin mit Jodmethyl auf 100°.

[1]) Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1858, 352. 1859, 335.

Digitized by Google

Durch Zersetzung mit Kali liefert dasselbe die freie Base in Krystallen, welche bei 70⁰ schmelzen.

Die Jodverbindung, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_4\\ (C_2H_5)_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2J_2$, bildet gut ausgebildete Prismen, welche wenig in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol löslich sind.

Das chlorwasserstoffsaure Diäthyläthylendiphenyldiamin-Platinchlorid, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_4\\ (C_2H_5)_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2Cl_2 \,.\, PtCl_4$, krystallisirt in Nadeln.

Diäthylendiphenyldiamin, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ (C_2H_4)_2\end{matrix}\right\} N_2$.

Das Diäthylendiphenyldiamin bildet schneeweisse perlmutterglänzende Nadeln, welche bei 148⁰ schmelzen und bei 300⁰ unter Zersetzung sieden. Dieselben sind unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem und leicht löslich in siedendem Alkohol und Aether. Die Verbindung ist geruch- und geschmacklos.

Die Entstehung dieser Base durch Einwirkung von Bromäthylen auf Aethylendiphenyldiamin wurde bereits bei diesem erwähnt. Sie entsteht ferner durch Erhitzen von 1 Vol. Bromäthylen mit 2 Vol. Anilin. Zur Darstellung wird dieses Gemisch etwa zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und die entstandene Krystallmasse, welche ausser bromwasserstoffsaurem Anilin noch drei andere Basen, unter diesen Diäthylendiphenyldiamin als Hauptproduct, enthält, durch starkes Kali zersetzt. Die abgeschiedenen Basen werden zunächst mit Wasser destillirt, um das Anilin zu entfernen, und der Rückstand mit kochendem Alkohol behandelt. Die eine der drei Basen bleibt dabei als weisses Pulver zurück. Das Diäthylendiphenyldiamin scheidet sich beim Erkalten der heissen Lösung in Krystallen ab, während die dritte Base, welche auch in kaltem Alkohol leicht löslich ist, in der Mutterlauge gelöst bleibt.

Die Salze des Diäthylendiphenyldiamins können zum Theil in wohlausgebildeten Krystallen erhalten werden.

Das salzsaure Diäthylendiphenyldiamin, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ (C_2H_4)_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2Cl_2$, bildet mit Gold- und Platinchlorid gelbe Niederschläge.

Das Diäthylendiphenyldiamin verbindet sich nicht mehr mit der Halogenverbindung eines zweiwerthigen Kohlenwasserstoffradicals; sie bleibt selbst beim Erhitzen mit Bromäthylen auf 150⁰ unverändert. Sie nimmt dagegen die Jodverbindungen der einwerthigen Kohlenwasserstoff-

Digitized by Google

radicale auf und verbindet sich z. B. mit Jodmethyl und Jodäthyl zu Jodiden von Ammoniumbasen, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_2H_4)_2\\CH_3\end{matrix}\right\}N_2J$ oder $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_2H_4)_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N_2J$.

Die Methylverbindung, welche durch Destillation mit Wasser von Jodmethyl befreit und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird, ist ein krystallinisches gelbliches Pulver, welches ohne Zersetzung bei 100⁰ getrocknet werden kann. Mit Silberoxyd liefert sie ein stark alkalisches Hydrat, welches den organischen Ammoniumhydraten gleicht und jedenfalls Methyldiäthylendiphenyldiaminammoniumoxydhydrat, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_2H_4)_2\\CH_3\end{matrix}\right\}N_2OH$, ist.

Die Lösung giebt mit Salzsäure und Platinchlorid ein amorphes Doppelsalz.

Die der Methylverbindung entsprechende Aethylverbindung krystallisirt in gelblich weissen Nadeln, welche bei 100⁰ schmelzen. Die Substanz liefert mit Silberoxyd ebenfalls eine basische Verbindung, welche sich gegen Salzsäure und Platinchlorid wie die vorige verhält.

Anilinderivate mit Aldehydradicalen.

Bei der Einwirkung der den fetten oder aromatischen Säuren entsprechenden Aldehyde auf Anilin entsteht Wasser und das zweiwerthige Aldehydradical tritt ein- oder zweimal an Stelle von Wasserstoff in zwei Molecülen Anilin ein, indem Verbindungen entstehen, welche den eben beschriebenen analog sind:

$$\underbrace{C_2H_4O}_{\text{Acetaldehyd}} + \underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right)}_{\text{Anilin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\C_2H_4''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Aethylidendiphenyl-diamin}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

$$\underbrace{2\,(C_2H_4O)}_{\text{Acetaldehyd}} + \underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right)}_{\text{Anilin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\C_2H_4''\\C_2H_4''\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Diäthylidendiphenyl-diamin}} + \underbrace{2\,H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Die durch Einwirkung von Acetaldehyd auf Anilin entstehenden Verbindungen sind isomer mit den Aethylenbasen, und ist ihre Isomerie, wie beim Aethylenoxyd und Aldehyd in der verschiedenen Constitution des zweiwerthigen Radicals, C_2H_4'', begründet. Die meisten der hierhergehörigen Verbindungen wurden von Schiff[1]) entdeckt und untersucht.

[1]) Schiff, Ann. Chem. Pharm., Suppl. 3, 342. Ebend. 140, 92.

Digitized by Google

Ausser den mit Acetaldehyd entstehenden Körpern, sind durch Einwirkung von Valeraldehyd, Oenanthol, Acroleïn, Benzaldehyd, Zimmtaldehyd und Cuminaldehyd auf Anilin ähnliche Substanzen dargestellt, und auch durch Behandlung von substituirten Anilinen, z. B. Aethyl- und Allylanilin, substituirte Basen erhalten worden.

In neuester Zeit ist von Wallach [1]) durch Einwirkung von Anilin auf Chloral ein chlorhaltiger Abkömmling dieser Körperklasse dargestellt worden, welcher als ein Aethylidendiphenyldiamin zu betrachten ist, in welchem 3 Atome Wasserstoff des Aethylidens durch Chlor ersetzt sind. Die Bildung dieser Substanz wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\underbrace{CCl_3COH}_{\text{Chloral}} + \underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right)}_{\text{Anilin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5)'_2\\(CCl_3H)''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Trichloräthyliden-diphenyldiamin.}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Im Anschluss an diese Aldehydverbindungen soll auch die von Stenhouse durch Einwirkung von Furfurol (dem Aldehyd der Schleimsäure) auf Anilin entstehende Base beschrieben werden. Die aus aromatischen Aldehyden entstehenden Verbindungen werden später abgehandelt.

Aethylendiphenyldiamin, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$.

Die Base entsteht, wie bereits angeführt, neben Diäthylidendiphenyldiamin bei der Einwirkung von Acetaldehyd auf Anilin. Die beiden Substanzen wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur mit grosser Heftigkeit aufeinander ein, indem sich unter Wasserabscheidung eine dicke, aromatisch riechende Flüssigkeit bildet. Zur Darstellung der beiden Basen wird das Gemisch (Anilin im Ueberschuss) in einer zugeschmolzenen Röhre einige Wochen sich selbst überlassen und schliesslich auf 100° erhitzt. Nach dem Oeffnen der Röhre wird zunächst das gebildete Wasser entfernt, das entstandene dicke Oel durch Waschen mit verdünnter Essigsäure vom Anilin befreit und die zurückbleibende harzartige Masse in geschmolzenem Zustande über Chlorcalcium getrocknet. Die so getrocknete Substanz wird mit einem Gemisch von Alkohol und Aether behandelt, die Lösung nach dem Filtriren eingedampft und der violett gefärbte glänzende und klebrige Rückstand zur Trennung der beiden Basen mit Alkohol erwärmt. Der grösste Theil des Aethylidendiphenyldiamins bleibt ungelöst, ein anderer krystallisirt beim Erkalten aus, während das Diäthylidendiphenyldiamin gelöst bleibt.

---

[1]) Wallach, Berl. chem. Ges. 5, 251.

Digitized by Google

Das Aethylidendiphenyldiamin wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in gelb gefärbten kugligen Aggregaten erhalten.

Dasselbe verbindet sich nicht mit schwachen Säuren. Mit stärkeren, z. B. Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure bildet es leicht lösliche, nicht krystallisirbare Salze. Mit Quecksilberchlorid entsteht ein gelber, flockig krystallinischer Niederschlag, welchem die Formel:

$$\left(\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_4\\ H_3\end{matrix}\right\} N_2Cl\right)_2 . HgCl_2$$

zukommt.

Das Platindoppelsalz, $\left(\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_4\\ H_3\end{matrix}\right\} N_2Cl\right)_2 . PtCl_4$, ist ebenfalls ein gelbrother krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser und etwas löslich in Alkohol.

Trichloräthylidendiphenyldiamin[1]: $\left.\begin{matrix}(C_6H_5')_2\\ (CHCl_3'')\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$.

Der Körper entsteht durch Einwirkung von Chloral auf Anilin. Zur Darstellung werden die beiden Substanzen, welche sehr heftig auf einander reagiren, in der Kälte zusammengebracht; die Masse wird vor dem Erkalten mit einer geringen Menge Alkohol versetzt und das krystallinisch erstarrte Product durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Das Trichloräthylidendiphenyldiamin wird aus Alkohol in Krystalldrusen erhalten, aus Aetheralkohol in Prismen, welche schwach gelblich gefärbt sind. Der Körper schmilzt bei 100 bis 101°, zersetzt sich jedoch schon durch längeres Erwärmen bei dieser Temperatur. Bei 150° findet vollständige Zersetzung unter Abscheidung von Kohle statt. Er ist unlöslich in Wasser und wird beim Kochen mit demselben unter penetrantem, an Cyanphenyl erinnernden Geruch zersetzt. Er ist sehr unbeständig in Berührung mit Säuren und wird auch von wässerigen Alkalien zerlegt. Mit alkoholischem Kali entsteht ebenfalls der Geruch nach Cyanphenyl.

Diäthylidendiphenyldiamin: $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ (C_2H_4)_2\end{matrix}\right\} N_2$.

Dasselbe bildet auf dem oben beschriebenen Wege dargestellt, und nach wiederholtem Lösen in Alkohol, eine rothe harzige und unkrystal-

[1]) Wallach, Berl. chem. Ges. 5, 251.

Digitized by Google

linische Masse. Der Körper zeigt gegen Säuren dasselbe Verhalten wie die vorige Verbindung.

Der durch Quecksilberchlorid entstehende Niederschlag,

$$\left(\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_2H_4)_2\end{matrix}\right\} N_2Cl\Big)_2 . HgCl_2,$$

ist amorph, während die Platinverbindung, $\left(\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_2H_4)_2\\H\end{matrix}\right\} N_2Cl\Big)_2 . PtCl_4$, in krystallinischer Form erhalten wird.

Das Diäthylidendiphenyldiamin entsteht auch durch Einwirkung von Anilin auf Aethylidenoxychlorid:

$$\underbrace{(C_2H_4)_2Cl_2O}_{\text{Aethyliden-oxychlorid}} + \underbrace{4\left(\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\Big)}_{\text{Anilin}} = \underbrace{\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_2H_4)_2\end{matrix}\Big\}N_2}_{\text{Diäthylidendiphenyl-diamin}} + \underbrace{2\left(\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NCl\Big)}_{\text{Salzsaures Anilin.}} + H_2O$$

Diamylidendiphenyldiamin: $\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_5H_{10})_2\end{matrix}\Big\} N_2$.

Die Verbindung entsteht durch Einwirkung von Valeraldehyd auf Anilin und ist ein gelbes bitter schmeckendes Oel, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Dasselbe verbindet sich weder mit Säuren, noch mit Platinchlorid.

Dioenanthylidendiphenyldiamin, Diheptyliden-diphenyldiamin: $\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_7H_{14})_2\end{matrix}\Big\} N_2$.

Die Substanz ist der vorigen sehr ähnlich und entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Oenanthol. Man erhält sie als gelbes Oel, welches theilweise ohne Zersetzung destillirt werden kann und keine basischen Eigenschaften besitzt.

Durch Einwirkung von Oenanthol auf Allylanilin und Aethylanilin sind von Schiff den vorigen ähnliche Verbindungen, des Oenanthylidendiallyldiphenylamin, $\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\C_7H_{14}\\(C_3H_5)_2\end{matrix}\Bigg\} N_2$, und Oenanthylidendiäthyldiphenyldiamin, $\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\C_7H_{14}\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\Bigg\} N_2$, dargestellt worden.

Digitized by Google

Furfuranilin [1]), $C_{17}H_{18}N_2O_2$.

Dasselbe bildet eine blassbraune glänzende Masse, welche in ihrem Aussehen dem Stocklack gleicht und wie dieser in weichem Zustande in Fäden ausgezogen werden kann. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird die Base der Luft ausgesetzt oder mit Alkohol gekocht, so zersetzt sie sich und liefert dann keine krystallisirbaren Salze mehr. Zur Darstellung wird salzsaures oder salpetersaures Furfuranilin mit Wasser, unter Zusatz von starkem wässerigem Ammoniak, zu einem Teig angerührt, bis die Purpurfarbe der Mischung in ein blasses Braun übergegangen ist, darauf warmes Wasser zugefügt und die abgeschiedene Base, welche weich und plastisch ist, zur Entfernung der Ammoniaksalze wiederholt mit warmem Wasser behandelt. Die Salze des Furfuranilins krystallisiren gut.

Chlorwasserstoffsaures Furfuranilin. Um das Salz darzustellen, werden 46 Thle. Anilin und 65 Thle. chlorwasserstoffsaures Anilin in 400 Thlen. warmen Alkohol gelöst und dann 48 Thle. Furfurol, gelöst in 400 Thlen. Alkohol, zugesetzt. Die nach dem Erkalten der Lösungen erstarrte Krystallmasse von chlorwasserstoffsaurem Furfuranilin wird auf einem Luftpumpenfilter von der Mutterlauge befreit, mit wenig Alkohol gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Das auf diese Weise erhaltene Salz bildet kleine purpurfarbene Nadeln, welche an trockner Luft bei Abschluss des Lichtes beständig sind. Beim Kochen mit Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien werden sie zersetzt. Das salpetersaure Salz, aus salpetersaurem Anilin, analog der chlorwasserstoffsauren Verbindung dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in rothen Nadeln. Das schwefelsaure Furfuranilin bildet ebenfalls purpurfarbige Nadeln.

Anilinderivate mit dreiwerthigen Kohlenwasserstoffradicalen.

Treten dreiwerthige Kohlenwasserstoffradicale an Stelle des Ammoniakwasserstoffs in das Anilin ein, so werden zwei Molecüle desselben in der Weise durch das dreiwerthige Radical vereinigt, dass dasselbe in dem einen Molecül ein Atom, in dem anderen zwei Atome Wasserstoff ersetzt, und eine Verbindung von der allgemeinen Formel $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ R'''\\ H\end{matrix}\right\} N_2$ bildet.

Die einfachste dieser Verbindungen wird durch Einwirkung von Chloroform, $CHCl_3$, welches als die Chlorverbindung des dreiwerthigen Radicals Methin, $(CH)'''$, betrachtet werden kann, auf Anilin erhalten, und ist die Entstehung desselben nach folgender Gleichung leicht verständlich:

---

[1]) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. 156, 197.

Digitized by Google

$$\underbrace{4\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right)}_{\text{Anilin}} + \underbrace{CHCl_3}_{\text{Chloroform}} \quad \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5)^2\\(CH)'''\\H_3\end{matrix}\right\}N_2Cl}_{\text{Salzsaures Methenyl-diphenyldiamin}} + \underbrace{2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NCl}_{\text{Salzsaures Anilin.}}$$

Diese Verbindung wurde von Hofmann im Jahre 1858 dargestellt und zuerst von ihm als Formyldiphenyldiamin beschrieben, eine Bezeichnung, welche später in Methenyldiphenyldiamin umgeändert wurde.

Eine andere Reaction, durch welche das Methenyldiphenyldiamin dargestellt werden kann, und welche auch erlaubt, die dem Methin, $(CH)'''$, homologen dreiwerthigen Kohlenwasserstoffradicale in das Anilin einzuführen, besteht darin, dass die Anilide der einbasischen Säuren (s. diese) mit Anilin und Dreifach-Chlorphosphor, behandelt werden. Aus einem Gemenge von Formanilid, Anilin und Dreifach-Chlorphosphor entsteht auf diese Weise Methenyldiphenyldiamin, wie folgende Gleichung zeigt:

$$\underbrace{3\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(COH)\\H\end{matrix}\right\}N\right)}_{\text{Formanilid}} + \underbrace{3\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right)}_{\text{Anilin}} + PCl_3 = \underbrace{3\left(\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(CH'')'\\H\end{matrix}\right\}N_2\right)}_{\text{Methenyldiphenyl-diamin.}}$$

$$+ \underbrace{PO_3H_3}_{\text{Phosphorige Säure.}} + 3\,HCl$$

Wird statt des Formanilids die Anilinverbindung einer mit der Ameisensäure homologen Säure angewandt, z. B. Acetanilid, so entsteht Aethenyldiphenyldiamin u. s. w.:

$$\underbrace{3\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_2H_3O)\\H\end{matrix}\right\}N\right)}_{\text{Acetanilid}} + \underbrace{3\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right)}_{\text{Anilin}} + PCl_3 = \underbrace{3\left(\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_2H_3)'''\\H\end{matrix}\right\}N_2\right)}_{\text{Aethenyldiphenyl-diamin.}}$$

$$+ PO_3H_3 + 3\,HCl.$$

Hofmann, dem wir diese Reaction verdanken, hat ausser dem Aethenyldiphenyldiamin noch das der Valeriansäure entsprechende Quintenyldiphenyldiamin dargestellt.

In neuster Zeit hat Lippmann [1]) gezeigt, dass das Aethenyldiphenyldiamin ebenfalls durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Acetanilid entsteht, und gleichzeitig sind von Wallach [2]) Versuche veröffentlicht, welche einen Einblick in den Mechanismus dieser, wie auch der Hofmann'schen Reaction gestatten. Nach Wallach wird bei der

[1]) Lippmann, Berl. chem. Ges. 7, 541. [2]) Wallach, Berl. chem. Ges. 8, 1575. Wallach und Hofmann, Berl. chem. Ges. 8, 1567.

Digitized by Google

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf ein Anilid, z. B. Acetanilid $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} N$, zunächst der Sauerstoff des Säureradicals durch zwei Atome Chlor ersetzt, indem neben Phosphoroxychlorid eine Verbindung von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3Cl_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$ entsteht. Dieser leicht zersetzliche Körper zerfällt sogleich in Salzsäure und eine neue chlorhaltige Base, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3Cl \end{matrix}\right\} N$, welche mit 2 Mol. Anilin das Aethenyldiphenyldiamin neben salzsaurem Anilin liefert, wie folgende Gleichung zeigt:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3Cl \end{matrix}\right\} N + 2\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N\right) = \left.\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl.$$

Wahrscheinlich beruht die Bildung von Aethenyldiphenyldiamin bei der Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf ein Gemenge von Anilid und Anilin auf einer ähnlichen Reaction, indem zunächst aus dem Anilid eine chlorhaltige Base entsteht, welche sich dann mit Anilin in der eben erwähnten Weise umsetzt. Die Entstehung von Aethenyldiphenyldiamin aus Fünffachchlorphosphor und Acetanilid ist in der Weise zu erklären, dass die anfangs gebildete chlorhaltige Base mit überschüssigem Acetanilid nach folgender Gleichung umgesetzt wird:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3Cl \end{matrix}\right\} N}_{\text{Chlorhaltige Base}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Acetanilid}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Aethenyldiphenyl-diamin}} + \underbrace{C_2H_3OCl}_{\text{Acetylchlorid.}}$$

Alle diese Substanzen verhalten sich wie einsäurige Basen; sie vereinigen sich also mit 1 Mol. Säure zu salzartigen Verbindungen, welche gut krystallisiren. Mit Wasser zerfallen sie in Anilin und das Anilid, welches zu ihrer Bildung gedient hat.

Das eine Atom Ammoniakwasserstoff in derselben kann noch durch einwerthige Alkoholradicale ersetzt werden.

Aus dem Aethenyldiphenyldiamin entsteht auf diese Weise das Aethyläthenyldiphenyldiamin, $\left.\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ (C_2H_3)''' \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N_2$. Dieses zeigt seinerseits das Verhalten einer tertiären Base, indem es bei Einwirkung von Jodmethyl sich mit diesem zu dem Jodür einer Ammoniumbase, $\left.\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ C_2H_3''' \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N_2JC_3H_3$,

Digitized by Google

verbindet, welche mit Silberoxyd in das Methyläthyläthenyldiphenylamin-ammoniumoxydhydrat, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_3'''\\ C_2H_5\\ CH_3\end{matrix}\right\} N_2OH$, übergeführt wird.

Methenyldiphenyldiamin: $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ CH'''\\ H\end{matrix}\right\} N_2$.

Das Methenyldiphenyldiamin [1]) krystallisirt aus heissem Alkohol oder Benzol in langen farblosen, theïnähnlichen Nadeln, welche bei 135° bis 136° schmelzen. Von Wasser und kaltem Alkohol wird der Körper wenig gelöst.

Das Methenyldiphenyldiamin entsteht, wie bereits angeführt, durch Einwirkung von Chloroform auf Anilin und durch Behandlung von Formanilid und Anilin mit Dreifach-Chlorphosphor. Es bildet sich ausserdem durch Erhitzen von Anilin mit Orthoameisensäureäther im geschlossenen Rohr oder mit Ameisensäure [2]) am Rückflusskühler und durch Einwirkung von Anilin auf Isocyanphenyl [3]):

I.

$$\underbrace{HCOOH}_{\text{Ameisensäure}} + \underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ H_2\end{matrix}\right\} N\right)}_{\text{Anilin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ CH'''\\ H\end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Methenyldiphenyl-diamin}} + \underbrace{2\,H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

II.

$$\underbrace{CH(OC_2H_5)}_{\text{Orthoameisen-säureäther}} + \underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ H_2\end{matrix}\right\} N\right)}_{\text{Anilin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ CH'''\\ H\end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Methenyldiphenyl-diamin}} + \underbrace{3\,C_2H_5OH}_{\text{Alkohol.}}$$

III.

$$\underbrace{C_6H_5NC}_{\text{Isocyanphenyl}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ H_2\end{matrix}\right\} N}_{\text{Anilin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ (CH)'''\\ H\end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Methenyldiphenyldiamin.}}$$

Zur Darstellung aus Chloroform wird dasselbe, mit Anilin gemengt, 12 Stunden auf 180° bis 190° erhitzt, die hierbei entstandene harte

---

1) Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1858, 354. Zeitschr. f. Chem. 1866, 161.
2) Weith, Berl. chem. Ges. 9, 455. 3) Weith, Berl. chem. Ges. 6, 213.

Digitized by Google

braune Krystallmasse, ein Gemenge von salzsaurem Anilin und der neuen Base, wird zur Entfernung des ersteren so lange mit Wasser gewaschen, bis aus dem Waschwasser durch Kali keine öligen Tropfen von Anilin, sondern feste Krystallblättchen abgeschieden werden. Der Rückstand wird alsdann in warmem Wasser gelöst, die Base mit Kali gefällt und mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Methenyldiphenyldiamin bildet mit den meisten Säuren krystallinische Salze, welche jedoch nicht sehr beständig sind, und aus welchen durch Alkalien die freie Base ausgefällt wird. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ CH'''\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2Cl$, krystallisirt in Nadeln und bildet ein krystallinisches Platindoppelsalz.

Aethenyldiphenyldiamin: $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ (C_2H_3)'''\\ H\end{matrix}\right\} N_2$.

Das Aethenyldiphenyldiamin bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne weisse Nadeln, welche bei 131° bis 132° schmelzen [1]), und bei hoher Temperatur ohne Zersetzung flüchtig sind. Dieselben sind kaum löslich in Wasser, schwierig in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem, in Aether und Säuren. Mit Brom entsteht aus der Base das Bromäthenyldiphenyldiamin, welches schwierig in breiten Blättern krystallisirt. Durch rauchende Salpetersäure wird eine Nitroverbindung der Base erzeugt.

Das Aethenyldiphenyldiamin kann auf sehr verschiedenen Wegen erhalten werden, welche jedoch fast alle darauf hinaus laufen, dass Dreifach-Chlorphosphor auf ein Gemenge von Anilin und Acetanilid einwirkt. Das Acetanilid kann entweder fertig gebildet mit dem Anilin gemischt der Einwirkung des Phosphorchlorids ausgesetzt werden, oder es können dem Anilin Substanzen zugesetzt werden, welche die Bildung des Anilids ermöglichen, z. B. Essigsäure oder Acetylchlorid.

Zur Darstellung des Aethenyldiphenyldiamins wird am besten eine vorher abgekühlte Mischung von 3 Theilen Anilin mit 1 Theile Essigsäure allmälig mit Dreifach-Chlorphosphor versetzt und die zähe Flüssigkeit ein Paar Stunden auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die hellbraune harte Harzmasse mit heissem Wasser behandelt, die Lösung von den geringen Spuren Substanz, welche zurückbleiben, durch Filtration getrennt und die Base mit Kali aus dem Filtrat gefällt. Dieselbe wird durch Waschen und Umkrystallisiren aus Alkohol in reinem Zustand erhalten.

---

[1]) Biedermann, Dt. chem. Ges. 7, 539. Lippmann, ibid. 7, 541.

Digitized by Google

Das salzsaure Salz bildet mit Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz, $\left(\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_3'''\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2Cl\right)_2 . PtCl_4$. Besonders charakteristisch ist das salpetersaure Salz, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_3'''\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2NO_3$, welches sich zuerst ölartig ausscheidet, aber bald krystallinisch erstarrt.

Wird das Aethenyldiphenyldiamin mit Jodäthyl erhitzt, so bildet sich das schön krystallisirende Jodid des Aethyläthenyldiphenyldiamins, aus welchem die freie Base, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_3'''\\ C_2H_5\end{matrix}\right\} N_2$, durch Natronlauge als dickes neutrales Oel abgeschieden wird.

Jodmethyl, aber nicht Jodäthyl, kann mit derselben zu einem krystallisirenden Jodid vereinigt werden, aus welchem durch Silberoxyd das Hydrat einer anderen Base Methyläthyläthenyldiphenylammoniumoxydhydrat, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_3'''\\ C_2H_5\\ CH_3\end{matrix}\right\} N_2OH$, als stark ammoniakalische Flüssigkeit abgeschieden wird. Das Chlorid einer dieser Base analogen Verbindung, des Aethenyldimethyldiphenylammoniumoxydhydrats, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_3'''\\ (CH_3)_2\end{matrix}\right\} N_2OH$, entsteht durch Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf ein Gemenge von Essigsäure und Methylanilin.

Quintenyldiphenyldiamin: $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_5H_9'''\\ H\end{matrix}\right\} N_2$.

Das salzsaure Salz der Base bildet sich bei der Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf Valeriansäure und Anilin. Die freie Base wird in Krystallen erhalten, welche bei 111° schmelzen, schwer löslich in Wasser und leicht löslich in heissem Alkohol sind.

Cyanhaltige Derivate des Anilins.

Cyananilin: $(C_6H_5NH_2)_2(CN)_2$.

Das Cyananilin [1]) wurde von Hofmann entdeckt. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen silberglänzenden Flittern, welche vollkom-

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 66, 129, ibid. 73, 180. Jahresber. d. Chem. 1849, 362.

Digitized by Google

men geruch- und geschmacklos sind. Dieselben lassen sich nicht unzersetzt destilliren, sie schmelzen zwischen 110° und 120° zu einem gelben Oel, welches schwerer als Wasser ist und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Die Base ist schwer löslich in Alkohol, Aether, Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol, fetten und ätherischen Oelen, und ganz unlöslich in Wasser.

Zur Darstellung des Cyananilins wird in eine Lösung von Anilin in 5 bis 6 Thln. Alkohol trocknes Cyangas geleitet, bis dieselbe stark danach riecht. Es setzen sich roth gefärbte Krystalle der Base ab, welche ein- oder zweimal mit Alkohol gewaschen und dann in verdünnter Schwefelsäure gelöst werden. Der grösste Theil der rothen Substanz bleibt zurück und die freie Base kann aus der gelben Lösung mittelst Ammoniak als schwach gelber mehlartiger Niederschlag gefällt werden, welcher durch Umkrystallisiren aus viel siedendem Alkohol gereinigt wird.

Wird das Cyananilin über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so bräunt es sich und verkohlt, während Anilin und Cyanammonium entweichen. Mit Brom entsteht, nachdem wahrscheinlich die Bildung von Tribromcyananilin vorhergegangen, Tribromanilin. Wässeriges und alkoholisches Kali wirken nicht auf Cyananilin ein; beim Schmelzen mit Kali entwickelt sich Ammoniak, Anilin und Wasserstoff. Merkwürdig ist das Verhalten der Base zu verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Wird die Lösung des Cyananilins in Salzsäure eingedampft, so sind in dem Rückstand Chlorammonium, salzsaures Anilin, Oxamid, Phenyloxamid und Diphenyloxamid enthalten. In concentrirter Schwefelsäure ist Cyananilin mit violetter Farbe löslich; beim Erwärmen der Lösung entsteht Kohlensäure und Kohlenoxyd (bei stärkerem Erhitzen auch schweflige Säure), und der Rückstand enthält Sulfanilsäure und schwefelsaures Ammoniak.

Das Cyananilin besitzt ausgeprägt basische Eigenschaften und verbindet sich mit vielen Säuren zu Salzen. Dieselben zersetzen sich in wässeriger Lösung und müssen daher aus ihren Lösungen rasch in feste Form übergeführt werden. Chlorwasserstoffsaures Cyananilin:

$$(C_{14}H_{14}N_4)\,2\,HCl.$$

Zur Darstellung desselben löst man Cyananilin in siedender verdünnter Salzsäure und versetzt die heiss filtrirte Lösung mit rauchender Salzsäure, worauf sich nach einigen Augenblicken reichliche Mengen des krystallinischen Salzes absetzen, welche zur Reinigung zuerst mit Salzsäure, dann mit Aether gewaschen werden. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung hat einen süssen Geschmack und zersetzt sich beim Eindampfen in der oben angegebenen Weise, während das trockne Salz beständig ist. Chlorwasserstoffsaures Cyananilin-Goldchlorid: $(C_{14}H_{14}N_4)\,2\,HCl\,.\,2\,AuCl_3$, wird beim Vermischen der Lösung des salzsauren Salzes mit Goldchlorid als orangegelber Niederschlag erhalten, welcher in Aether löslich ist. Chlorwasserstoffsaures Cyananilin-Platinchlorid: $(C_{14}H_{14}N_4)\,2\,HCl\,.\,PtCl_4$, bil-

Digitized by Google

det sich bei Zusatz von Platinchlorid zu einer mässig concentrirten Lösung von Cyananilin in Salzsäure und krystallisirt beim Erkalten in schönen orangegelben Nadeln, welche in Wasser und Alkohol löslich sind, jedoch nicht ohne Zersetzung umkrystallisirt werden können. Bromwasserstoffsaures Cyananilin: $(C_{14}H_{14}N_4)\,2\,HBr$, wird wie das chlorwasserstoffsaure Salz dargestellt, welchem es sehr ähnlich ist. Jodwasserstoffsaures Cyananilin ist den beiden vorigen Salzen sehr ähnlich, zersetzt sich jedoch an der Luft schon nach einigen Augenblicken unter Abscheidung von Jod. Salpetersaures Cyananilin: $(C_{14}H_{14}N_4)\,2\,NO_3H$, wird durch Auflösen der freien Base in siedender verdünnter Salpetersäure dargestellt und schiesst beim Abkühlen dieser Lösung in langen weissen Nadeln an, welche ohne Zersetzung aus heissem Wasser umkrystallisirt werden können. Das Salz ist wenig löslich in kaltem Wasser, noch weniger in Alkohol und Aether. Mit salpetersaurem Silber giebt es ein Doppelsalz.

Phenylcyanamid, Cyananilid: $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CN\\H\end{matrix}\right\}N$.

Das Phenylcyanamid krystallisirt aus Aether in zolllangen, concentrisch vereinigten Nadeln, welche bei 36⁰ bis 37⁰ schmelzen und, einmal geschmolzen, schwer wieder erstarren. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Wasser.

Das Phenylcyanamid entsteht durch Einwirkung von Chlorcyan [1]) auf eine ätherische Lösung von Anilin, und kann ebenfalls durch Entschweflung von Phenylsulfoharnstoff [2]) dargestellt werden, wie folgende Gleichungen zeigen:

$$\underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right)}_{\text{Anilin}} + \underbrace{CNCl}_{\text{Chlorcyan}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CN\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Phenylcyanamid}} + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$$

$$\underbrace{CS\left\{\begin{matrix}NHC_6H_5\\NH_2\end{matrix}\right.}_{\text{Phenylsulfoharnstoff.}} = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\CN\\H\end{matrix}\right\}N + H_2S$$

Zu seiner Darstellung wird trocknes Chlorcyan im Ueberschuss in eine kalt gehaltene ätherische Lösung von ganz reinem, am besten frisch destillirtem Anilin geleitet. Die vom salzsauren Anilin abfiltrirte Lösung liefert die Substanz nach dem Abdunsten des Aethers und Umkrystallisiren aus Alkohol in vollkommen reinem Zustand. Bisweilen erhält man

[1]) Cahours und Cloez, Ann. Chem. Pharm. 90, 91. [2]) Hofmann, Berl. chem. Ges. 3, 267.

Digitized by Google

die Verbindung zuerst als eine colophoniumartige Masse, welche allmälig krystallinisch erstarrt. Zur Darstellung des Cyananilids aus Phenylsulfoharnstoff wird dieser in alkoholischer Lösung mit Bleioxyd erwärmt, nach dem Abfiltriren des Schwefelbleies der Alkohol auf dem Wasserbade verdampft und die zurückbleibende spröde colophoniumartige Masse durch Lösen in Alkohol und längeres gelindes Erwärmen der Lösung in Krystallen erhalten.

Das Cyananilid zeigt keine basischen Eigenschaften. Beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin in alkoholischer Lösung entsteht salzsaures Diphenylguanidin.

Das Phenylcyanamid geht schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch leichter beim Schmelzen auf dem Wasserbade in das polymere Triphenylmelamin, $C_3H_3(C_6H_5)_3N_6$, über. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in pyramidal abgegrenzten Prismen, welche bei 162° bis 163° ohne Zersetzung schmelzen. Es ist in Alkohol und Aether leicht, in heissem Wasser schwer löslich, in kaltem Wasser unlöslich. Wird die alkoholische, mit Salzsäure versetzte Lösung längere Zeit im Sieden erhalten, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle von cyanursaurem Phenyl aus. Das gelbe Platindoppelsalz, $C_3H_3(C_6H_5)_3N_6(HCl)_2 . PtCl_4$, krystallisirt gut.

Diphenylcyanamid: $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\CN\end{matrix}\right\}N$.

Das Diphenylcyanamid, durch Einleiten von Chlorcyan[1]) in Diphenylamin, welches auf 250° erhitzt ist, erhalten, bildet wohl ausgebildete, lebhaft glänzende, stumpfe Rhomboëder, welche bei 292° schmelzen. Dieselben sind unlöslich in Wasser und werden auch von Alkohol, Aether, Benzol etc. nur spurenweise aufgenommen. In heissem Terpentinöl ist die Verbindung etwas löslich und krystallisirt daraus in farblosen Blättchen. Bei hoher Temperatur wird sie zersetzt, indem Kohle und Benzonitril entstehen. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit prächtig jodvioletter Färbung auf.

Das hier beschriebene Diphenylcyanamid ist ein Polymeres des gewöhnlichen nicht bekannten Diphenylcyanamids. Seine Moleculargrösse ist nicht festgestellt; wahrscheinlich besitzt es eine dem Triphenylmelamin analoge Constitution.

---

[1]) Weith, Berl. chem. Ges. 7, 848.

Digitized by Google

Toluidin, Amidotoluol, Tolylamin.

Zusammensetzung: $C_7H_9N = \left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$ oder $C_6H_4 \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ NH_2 \end{matrix}\right.$.

Das Toluidin existirt in drei isomeren Modificationen, welche sämmtlich gut untersucht sind. Die am längsten bekannte dieser Verbindungen ist das Paratoluidin, welches im Jahre 1845 von Hofmann und Muspratt [1]) durch Reduction von Nitrotoluol dargestellt wurde.

Im Jahre 1868 zeigte Rosenstiehl [2]), dass in dem Toluidin des Handels ausser dem Paratoluidin noch eine mit diesem isomere Base, das Orthotoluidin, enthalten sei, welche er unter dem Namen Pseudotoluidin beschrieb, und zwei Jahre später stellten Beilstein und Kuhlberg [3]) die dritte isomere Verbindung, das Metatoluidin, dar.

Sämmtliche Toluidine sind in ihrem chemischen Verhalten dem Anilin ausserordentlich ähnlich und liefern Abkömmlinge, welche in analoger Weise wie diejenigen des Anilins dargestellt werden können.

Durch Einwirkung von Brom, Chlor, Salpetersäure und Schwefel entstehen Substitutionsproducte des Toluidins. Halogenderivate der ein- und zweiwerthigen Alkohole, Aldehyde, Säurechloride etc., erzeugen dem Anilin analoge Verbindungen, ebenso Cyan, welches Cyantoluidin und Chlorcyan, welches Tolylguanidin bildet. Mit salpetriger Säure entstehen, je nach den Bedingungen des Versuchs, Diazokörper oder Kressole.

Ein Gemenge von Toluidin (sowohl Ortho- wie Paratoluidin) und Anilin giebt bei der Einwirkung verschiedenartiger oxydirender Mittel schöne rothe Farbstoffe (siehe Anilinfarben).

Orthotoluidin (Pseudotoluidin).

Eigenschaften. Das Orthotoluidin [4]) ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 197° unzersetzt siedet und bei — 20° noch nicht erstarrt. Sein specif. Gew. ist = 1,0002 bei 16,3°.

Erkennung. Wird die in Schwefelsäure von der Zusammensetzung $SO_4H_2 + H_2O$ gelöste Base mit etwas Chromsäure, welche in Schwefelsäure derselben Concentration gelöst ist, vermischt, so entsteht eine blaue Färbung, welche durch Wasser in Rothviolett übergeht, während durch Salpetersäure in der schwefelsauren Lösung eine orangegelbe Färbung hervorgebracht wird. Schüttelt man die freie Base mit Aether und Wasser (gleiche Volumina) und etwas Chlorkalklösung, so ist die wässerige Schicht

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 54, 1. [2]) Zeitschr. d. Chem., n. F. 1868, 557 und 666. Compt. rend. 67, 45 u. 398. [3]) Ann. Chem. Pharm. 156, 66. [4]) Rosenstiehl, Jahresber. d. Chem. 1869, 679.

Digitized by Google

braun, während die ätherische auf Zusatz von Schwefelsäure violett wird. Die Acetylverbindung des Orthotoluidins schmilzt bei 107°.

Darstellung. Das Orthotoluidin kommt gemengt mit Paratoluidin und Anilin im Toluidin des Handels vor; es entsteht durch Einwirkung von reducirenden Mitteln auf flüssiges Orthonitrotoluol [1]), welches zugleich mit Paranitrotoluol beim Nitriren des Toluols erzeugt wird, und kann ebenfalls durch Reduction des aus festem Parabromtoluol [2]) erhaltenen Nitrobromtoluols und Behandlung des gebildeten Bromtoluidins mit Natriumamalgam dargestellt werden.

Die Base wird ferner, analog der Entstehung des Anilins aus Anthranilsäure, durch Destillation der Paramidotoluylsäure [3]) mit Natronkalk gebildet:

$$C_6H_3NH_2CH_3 \,.\, COOH = \left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + CO_2.$$

Nach Angaben von Hübner und Wallach [4]) liefert auch das aus rohem Bromtoluol (Gemenge von Ortho- und Parabromtoluol) erhaltene Bromnitrotoluol bei der successiven Behandlung mit Zinn und Salzsäure und mit Natriumamalgam Orthotoluidin, während nach Rosenstiehl [5]) ein Gemenge von Ortho- und Paratoluidin gebildet wird.

Zur Darstellung des Orthotoluidins aus rohem Toluidin (Gemenge von Ortho- und Paratoluidin [6]) wird dieses zuerst auf 0° abgekühlt und mit einigen Tropfen Wasser versetzt, wobei der grösste Theil des Paratoluidins auskrystallisirt. Der flüssig bleibende Theil wird in die oxalsauren Salze übergeführt und letztere mit wasserfreiem Aether ausgezogen. Das oxalsaure Salz des Paratoluidins und etwa vorhandenes Anilin bleiben zurück, während das oxalsaure Orthotoluidin in Lösung geht. Dasselbe wird nach dem Verdunsten des Aethers durch Destillation mit Aetzkali in die freie Base übgergeführt.

Nach einem von Wroblevsky [7]) beschriebenen Verfahren wird das rohe Toluidin mit der äquivalenten Menge starker Essigsäure 14 Stunden erwärmt und das Product der Destillation unterworfen. Es geht zuerst Wasser über, dann Essigsäure und eine grosse Menge von unverändertem Salz, und endlich eine bei 290° siedende Substanz. Von dem oberhalb 290° überdestillirten Product wurden die am niedrigsten siedenden Antheile mit Alkalien behandelt und die sich abscheidende Base drei Tage mit Eisessig erhitzt. Die allmälig erstarrte Masse besteht aus Orthacettoluidin und kann durch Alkalien zerlegt werden.

Von Bindschedler [8]) ist eine Trennungsmethode beschrieben, welche

---

[1]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **156**, 66. [2]) Körner, Berl. chem. Ges. **2**, 219, 559. Rosenstiehl und Nikiforoff, Compt. rend. **69**, 469. Jahresber. d. Chem. 1869, 679. [3]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **156**, 66. [4]) Ann. Chem. Pharm. **154**, 300. [5]) Jahresber. d. Chem. 1869, 679. [6]) Rosenstiehl, Compt. rend. **67**, 45. Jahresber. d. Chem. 1868, 744. [7]) Ann. Chem. Pharm. **168**, 162. [8]) Berl. chem. Ges. **6**, 448.

Digitized by Google

auf der verschiedenen Löslichkeit der oxalsauren Salze beider Basen in Wasser beruht, da das oxalsaure Paratoluidin in heissem Wasser leichter löslich ist als das entsprechende Salz der Orthoverbindung.

Salze. Das Orthotoluidin bildet gut krystallisirende Salze [1]) und liefert auch Doppelverbindungen mit Metallsalzen [2]). Chlorwasserstoffsaures Orthotoluidin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl + H_2O$, bildet weisse Krystallschuppen, welche sich leicht färben. Es ist unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aether, löslich in Alkohol und Wasser. 100 Thle. Wasser lösen bei 15,5° 37,4 Thle. Salpetersaures Orthotoluidin krystallisirt in kleinen weissen Blättchen, welche unlöslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff sind. 100 Thle. Alkohol lösen bei 16,5° 23,5 Thle., 100 Thle. Wasser bei 19,2° 10,01 Thle. Schwefelsaures Orthotoluidin, $\left(\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\right)_2 O_2SO_2$, bildet kleine Krystalle, welche sich an der Luft bald violett bis grün färben. Es ist unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aether. 100 Thle. Alkohol lösen bei 16,5° 23,5 Thle., 100 Thle. Wasser bei 19,2° 10,01 Thle. Oxalsaures Orthotoluidin bildet kleine farblose Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 2,38 Thle. 100 Thle. Alkohol lösen bei 21° 2,68 Thle., 100 Thle. Aether bei 21° 0,65 Thle.

Derivate des Orthotoluidins.

Chlororthotoluidin, $\left.\begin{matrix} C_6H_3ClCH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, bildet farblose Krystallblättchen, welche bei 29,5° schmelzen und bei 241° ohne Zersetzung sieden. In Alkohol und Aether sind sie leicht löslich. Die Base entsteht als Nebenproduct, neben Orthotoluidin, bei der Reduction von Orthonitrotoluol mit Zinn und Salzsäure, und ist die Menge derselben um so geringer, je vorsichtiger die Reduction geleitet wird. Sie lässt sich durch fractionirte Destillation von dem hauptsächlich gebildeten Orthotoluidin trennen. Die Salze des Chlororthotoluidins krystallisiren gut. Das chlorwasserstoffsaure Salz bildet weisse prismatische, dünne Täfelchen, welche in Wasser leicht löslich sind.

Das salpetersaure Salz krystallisirt in schwach röthlich gefärbten, grossen dünnen, viereckigen, gestreiften Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 3,71 Salz.

---

[1]) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **156**, 83.
[2]) Bibanow, Jahresber. von Städel II, 350.

Digitized by Google

Bromorthotoluidin[1]) (Metabromorthotoluidin): $\left.\begin{matrix} C_6H_3BrCH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, wird durch Zersetzung von Bromorthacettoluidid, welches durch Einwirkung von Brom auf die Acetylverbindung entsteht, mit alkoholischer Kalilauge dargestellt, und kann ausserdem durch Reduction von Nitrometabromtoluol (Schmelzpunkt 54 bis 55°) erhalten werden. Es krystallisirt in schönen grossen Octaedern, welche bei 57,5 bis 58,5° schmelzen und bei 240° ohne Zersetzung sieden. Die Base ist leicht löslich in Alkohol und schwer löslich in Wasser. Durch Elimination der Amidogruppe entsteht Metabromtoluol. Die Salze krystallisiren gut. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_6H_3BrCH_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl$, krystallisirt aus Wasser in schönen perlmutterglänzenden Blättchen, welche wie Salmiak sublimiren. Aus seiner wässerigen Lösung wird es durch concentrirte Salzsäure abgeschieden. Es ist löslich in Alkohol. Das salpetersaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_6H_3BrCH_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NNO_3$, krystallisirt aus Wasser in sechsseitigen, pyramidal zugespitzten, häufig abgeplatteten Nadeln, welche bei 183° unter Zersetzung schmelzen. Das schwefelsaure Salz,

$$\left(\left.\begin{matrix} C_6H_3BrCH_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\right)_2 O_2SO_2 + 1\tfrac{1}{2}\, H_2O,$$

krystallisirt aus Wasser in schönen perlmutterglänzenden Täfelchen.

Dibromorthotoluidin[2]): $\left.\begin{matrix} C_6H_2Br_2CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, entsteht durch Einwirkung von Brom (4 Aeq.) auf Orthotoluidin und krystallisirt in schönen perlmutterglänzenden Nadeln, welche bei 50° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Es vereinigt sich nicht mit Säuren. Mit salpetrigsaurem Aethyläther entsteht aus demselben Dibromtoluol (Schmelzpunkt 42,5°).

Tribromorthotoluidin[3]): $\left.\begin{matrix} C_6HBr_3CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, setzt sich aus Alkohol oder Aether in schönen weissen, atlasglänzenden Krystallen ab, welche bei 112° schmelzen und bei 98 bis 99° wieder erstarren. Dieselben können bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirt werden, bei raschem Erhitzen werden sie theilweise unter Bromwasserstoffentwickelung zerlegt. Mit Säuren geht der Körper keine Verbindungen ein. Das Tribromorthotoluidin wird auf Zusatz von Brom zu Orthotoluidinsulfosäure sofort abgeschieden, und kann durch Destillation mit Wasserdämpfen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Die Verbindung lässt sich auch durch Einwirkung von Brom (3 Mol.) auf eine alkoholische Lö-

---

[1]) Wroblevsky, Ann. Chem. Pharm. **168**, 163. Grete, Ann. Chem. Pharm. **177**, 248. [2]) Wroblevsky, Ann. Chem. Pharm. **168**, 187. [3]) Gerver, Ann. Chem. Pharm. **169**, 379.

Digitized by Google

sung von Orthotoluidin darstellen. Der Schmelzpunkt der so dargestellten Verbindung wurde bei 105 bis 106° gefunden.

Jodorthotoluidin [1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_3JCH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\}$ N, wird beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in nadelförmigen, farblosen Krystallen erhalten. Die Base schmilzt bei 48 bis 49° und siedet bei 273° unter starker Zersetzung. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Zu ihrer Darstellung wird Jodnitrotoluol mit Zinn und Salzsäure reducirt.

Das salpetersaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_6H_3JCH_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\}$ NNO_3, scheidet sich beim Erkalten der wässerigen heissen Lösung in farblosen, perlmutterglänzenden Krystallblättchen aus. Beim zu langen Erwärmen der Lösung mit Salpetersäure sind die Krystalle roth. 1000 Thle. Wasser lösen bei 16° 9,5 Thle. dieses Salzes.

Nitroorthotoluidin [2]): $\left.\begin{matrix} C_6H_3NO_2CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\}$ N, krystallisirt aus Wasser in kleinen citronengelben Nadeln, welche nach dem Trocknen eine filzige Masse bilden. Es schmilzt bei 127 bis 128° und ist in Alkohol leicht löslich.

Zu seiner Darstellung wird Nitroorthacettoluidid, welches durch Eintragen von Orthacettoluidid in Salpetersäure erhalten wird, mit verdünnter Schwefelsäure oder alkoholischer Kalilauge zerlegt. Durch Elimination der Amidogruppe entsteht aus dem Nitroorthotoluidin Metanitrotoluol. Salze bildet die Verbindung nicht.

Paratoluidin.

Eigenschaften. Das Paratoluidin [3]) krystallisirt in grossen farblosen Blättern, welche bei 45° schmelzen und bei 198° sieden (nach Städeler [4]) bei 204 bis 206° bei 730 mm). Es ist leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer löslich in Wasser. 285 Thle. Wasser lösen bei 11,5° 1 Thl. Paratoluidin.

Erkennung. Mit Chlorkalk liefert reines Paratoluidin keine Farbenreaction. Die in Schwefelsäure ($SO_4H_2 + H_2O$) gelöste Base giebt mit Chromsäure, welche in Schwefelsäure derselben Concentration gelöst ist, eine gelbliche Färbung. Wird zur Lösung der Base in Schwefelsäure ($SO_4H_2 + H_2O$) etwas Salpetersäure zugefügt, so färbt sich die Flüssigkeit tiefblau, nach einer Minute wird sie violett, dann roth und nach einigen Stunden braun. Von Rosenstiehl [5]) und Lorenz [6]) ist auch

[1]) Heynemann, Zeitschr. f. Chem., n. F., 1870, 402. Ann. Chem. Pharm. **158**, 335. [2]) Beilstein und Kuhlberg, Zeitschr. f. Chem., n. F., 1870, 417. [3]) Hofmann und Muspratt, Ann. Chem. Pharm. **54**, 1. Noad, ibid. **63**, 306. Fittig und Tollens, ibid. **131**, 308. [4]) Städeler, Jahresber. d. Chem. 1865, 409. [5]) Ann. d. chim. et phys. **26**, 249. [6]) Ann. Chem. Pharm. **172**, 190.

Digitized by Google

eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Orthotoluidin neben Paratoluidin angegeben. Die Acetylverbindung schmilzt bei 147°.

Darstellung. Das Paratoluidin entsteht durch Reduction des festen Nitrotoluols und wird am leichtesten auf diese Weise rein dargestellt. Dasselbe [1]) entsteht ferner durch Erhitzen von salzsaurem Methylanilin, oder von 1 Mol. salzsaurem Anilin und 1 Mol. Methylalkohol auf 350°, wobei die Methylgruppe durch Umlagerung ein Atom Wasserstoff in dem Phenylradical ersetzt.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl}_{\text{Salzsaures Methylanilin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ H \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl}_{\text{Salzsaures Paratoluidin}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} NHCl}_{\text{Salzsaures Anilin}} + \underbrace{CH_3OH}_{\text{Methylalkohol}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} NHCl + H_2O}_{\text{Salzsaures Paratoluidin.}}$$

Merkwürdiger Weise wird durch Erhitzen von jodwasserstoffsaurem Methylanilin nicht das feste Paratoluidin, sondern eins der flüssigen Toluidine gebildet.

Zur Gewinnung des Paratoluidins aus höher siedendem Anilinöl (Siedepunkt 195 bis 205°), welches ausser der Para- noch die Orthoverbindung und Anilin enthält, benutzt man die Krystallisationsfähigkeit der Paraverbindung und die verschiedene Löslichkeit der oxalsauren Salze der Basen in Aether.

Aus dem Oel kann zunächst durch starkes Abkühlen ein Theil des Paratoluidins gewonnen werden, indem man zur Beförderung der Abscheidung einen Krystall festen Toluidins zu dem Gemenge bringt. Die ausgeschiedenen Krystalle können auf einem abgekühlten Filter mittelst der Bunsen'schen Pumpe von dem noch anhängenden Oel befreit und aus Petroleum umkrystallisirt werden. Vom Orthotoluidin wird das Paratoluidin durch Behandlung der oxalsauren Salze mit Aether, in welchem das Salz des ersteren löslich ist, getrennt. Um es vom Anilin zu scheiden, kann man die salzsauren Salze mit Wasser behandeln. Der grösste Theil des Toluidinsalzes bleibt ungelöst, da 120 Thle. Wasser bei 17,7° 129,4 Thle. salzsaures Anilin und nur 22,9 Thle. salzsaures Paratoluidin lösen. Auch durch Ueberführung in die Acetylverbindungen [3]) lassen sich Anilin und die Toluidine trennen, da die Acetylverbindungen der letzteren in Wasser schwer löslich sind.

---

[1]) Hofmann, Berl. chem. Ges. **5**, 720. [2]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **168**, 66. Rosenstiehl, Jahresber. d. Chem. 1868, 744. Sell, Ann. Chem. Pharm. **126**, 154. Brimmeyer, Zeitschr. d. Chem., n. F., 1865, 513. [3]) Städeler und Arndt, Jahresber. d. Chem. 1864, 425. Merz und Weith, Zeitschr. d. Chem. n. F., 1869, 699.

Digitized by Google

Die Umwandlungen des Paratoluidins sind genauer studirt, wie diejenigen seiner Isomeren.

Die Salze [1]) des Paratoluidins krystallisiren gut und sind unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und wahrscheinlich auch in absolutem Aether. Das oxalsaure Salz ist in letzterem absolut unlöslich. Chlorwasserstoffsaures Paratoluidin, $\left.\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, bildet weisse schuppige Krystalle, welche sich an der Luft färben. 100 Thle. Wasser lösen bei 11° 22,9 Thle., 100 Thle. Alkohol von 89 Proc. bei 17° 25 Thle. des Salzes. Salpetersaures Paratoluidin, $\left.\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\H_3\end{matrix}\right\}NO_3$, kann bei langsamem Krystallisiren in prächtigen, langen, durchsichtigen, glasglänzenden Spiessen erhalten werden. Bei raschem Erkalten entstehen rhombische Tafeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 23,5° 17,7 Thle., 100 Thle. Alkohol von 89 Proc., bei 20° 42 Thle. Salz. Das schwefelsaure Paratoluidin, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\H_3\end{matrix}\right\}N\right)_2 O_2SO_2 + H_2O$, bildet glänzende Schuppen. 100 Thle. Wasser lösen bei 22,5° 5,06 und 100 Thle. Alkohol von 23 Proc. 1,3 Thle. Salz. Oxalsaures Paratoluidin, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\H_3\end{matrix}\right\}N\right)_2 O_2C_2O_2$, bildet feine kleine Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 0,87 Thle., 100 Thle. Alkohol bei 22° 0,483 Thle. Salz.

Derivate des Paratoluidins.

Chlorparatoluidin (Metachlorparatoluidin) [2]),

$$\left.\begin{matrix}C_6H_3ClCH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N,$$

entsteht durch Erwärmen von Chlorparacettoluidid (erhalten durch Behandlung von Paracettoluidid mit Chlor) mit alkoholischer Kalilauge und durch directe Einwirkung von Chlor auf eine Lösung der Paratoluidinsalze. Es bildet eine farblose Flüssigkeit, welche dem Toluidin ähnlich riecht, in Wasser fast unlöslich, in Alkohol aber leicht löslich ist. Die Base siedet bei 222° und hat bei 20° das specif. Gew. 1,151. Durch salpetrige Säure entsteht eine Diazoverbindung, welche in Metachlortoluol übergeführt werden kann.

Die Salze krystallisiren gut. Das chlorwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_3ClCH_3\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, krystallisirt in weissen, grossen, vierkantigen, perlmutterglänzenden Prismen, welche über 210° unzersetzt sublimirt werden

---

[1]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **156**, 72.
[2]) Wroblevsky, Ann. Chem. Pharm. **168**, 197.

Digitized by Google

können. Das **salpetersaure Salz**, $\left.\begin{matrix}C_6H_3ClCH_3\\H_3\end{matrix}\right\}NNO_3$, krystallisirt aus Wasser in grossen gelb gefärbten Prismen, welche bei 189° unter Zersetzung schmelzen. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 2,593 Salz. Das **schwefelsaure Salz**, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_3ClCH_3\\H_3\end{matrix}\right\}N\right)_2O_2SO_2$, bildet in Wasser leicht lösliche grosse Nadeln. Das **saure oxalsaure Salz**, $\left.\begin{matrix}C_6H_3ClCH_3\\H_3\end{matrix}\right\}NHO_2C_2O_2$, bildet hübsche grosse Nadeln, welche schwer löslich in Wasser sind.

Bromparatoluidin[1] (**Metabromparatoluidin**):

$$\left.\begin{matrix}C_6H_3BrCH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N,$$

ist eine farblose Flüssigkeit, welche beim Stehen an der Luft dunkler wird, und dem Toluidin ähnlich riecht. Es siedet bei 240° und erstarrt bei 8°. Das specif. Gewicht ist bei 20° = 1,510. Die Base ist in Wasser fast unlöslich, jedoch leicht löslich in Alkohol. Zu seiner Darstellung wird Parabromacettoluidid mit alkoholischem Kali erwärmt, und das durch Wasser abgeschiedene Oel zur Reinigung mit Wasserdämpfen destillirt. Oder man leitet mit Bromdämpfen gesättigte Luft (1 Mol. Brom) durch die salzsaure oder alkoholische Lösung des Paratoluidins, wobei neben einer geringen Menge Dibromparatoluidin, die Monobromverbindung entsteht. Das Dibromtoluidin ist unlöslich in Salzsäure und kann daher leicht von der Monobromverbindung getrennt werden.

Das Bromparatoluidin geht durch Elimination der Amidogruppe in Metabromtoluol über. Es bildet gut krystallisirende Salze. Das **chlorwasserstoffsaure Salz**, $\left.\begin{matrix}C_6H_3BrCH_3\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in grossen, weissen, vierkantigen Prismen, welche bei 221° unter geringer Zersetzung schmelzen. Das **salpetersaure Salz**, $\left.\begin{matrix}C_6H_3BrCH_3\\H_3\end{matrix}\right\}NNO_3$, krystallisirt aus Wasser in grossen, glänzenden, gelben Blättern, welche bei 182° schmelzen. Das **saure oxalsaure Salz**, $\left.\begin{matrix}C_6H_3BrCH_3\\H_3\end{matrix}\right\}NHO_2C_2O_2$, bildet grosse weisse Nadeln, welche schwer löslich in Wasser sind. Das **saure schwefelsaure Salz**,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_3BrCH_3\\H_3\end{matrix}\right\}NHO_2SO_2 + H_2O,$$

bildet schwach rosa gefärbte Nadeln, welche in Wasser äusserst löslich sind.

Ein mit dem eben beschriebenen Bromtoluidin isomerer Körper, welcher nach seiner Entstehung ebenfalls als Abkömmling des Parato-

---

[1]) Wroblevsky, Ann. Chem. Pharm. **168**, 153. Pechmann, Ann. Chem. Pharm. **173**, 210.

Digitized by Google

luidins zu betrachten ist, entsteht durch Destillation der Bromparatoluidinmetasulfosäure, $C_6H_2BrCH_3NH_2 . SO_3H$, mit Kalihydrat. Es ist ein farbloses Oel und giebt gut krystallisirende Salze.

Dibromparatoluidin[1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_2Br_2CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt in langen Nadeln, welche bei 73° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Alkohol und Aether. Die Verbindung entsteht durch Einwirkung von Brom auf Paratoluidin neben Bromparatoluidin, von dem es durch seine Unlöslichkeit in Salzsäure getrennt werden kann. Durch Einwirkung von salpetrigsaurem Aethyl entsteht Dibromtoluol (Schmelzpunkt 60°, Siedepunkt 241°). Ein Körper[2]), welcher wahrscheinlich identisch mit diesem Dibromtoluidin ist, wird durch Einwirkung von Brom auf Paratoluidinmetasulfosäure gebildet.

Tribromparatoluidin[2]), $\left.\begin{matrix} C_6HBr_3CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt aus Alkohol und Aether in langen farblosen Nadeln, welche bei 113° schmelzen und leicht sublimiren. Es entsteht durch Einwirkung von Brom auf Paratoluidinmetasulfosäure und kann von dem zugleich entstehenden Dibromtoluidin durch heisse Salzsäure, in welcher letzteres löslich ist, getrennt werden.

α-Nitroparatoluidin[3]) (Metanitroparatoluidin), $\left.\begin{matrix} C_6H_3NO_2CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen rothen Säulen, welche bei 114° schmelzen. Die Verbindung ist in Alkohol leicht, in Wasser, selbst kochendem, schwer löslich und verbindet sich nicht mit Säuren. Zu ihrer Darstellung wird das Nitroparacettoluidin, welches man durch Eintragen der Acetylverbindung in Salpetersäure erhält, mit alkoholischem Kali erwärmt, die Nitroverbindung mit Wasser ausgefällt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Durch Elimination der Amidogruppe liefert sie Metanitrotoluol.

β-Nitroparatoluidin[4]) (Orthonitroparatoluidin), $\left.\begin{matrix} C_6H_3NO_2CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt aus Wasser in gelben, glänzenden, breiten Nadeln, welche bei 77,5° schmelzen. Es ist leicht löslich in Benzol und Aether, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, äusserst leicht in siedendem. In kaltem Wassser ist es weniger, in siedendem leichter löslich. Die Verbindung entsteht durch Reduction des bei 70,5° schmelzenden Dinitrotoluols mittelst alkoholischen Schwefelammoniums. Die Salze des Nitroparatoluidins krystallisiren. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_6H_3NO_2CH_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl$, krystallisirt

---

[1]) Wroblevsky, Ann. Chem. Pharm. **168**, 189. [2]) Pechmann, Ann. Chem. Pharm. **173**, 216. [3]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **155**, 23. [4]) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **155**, 14.

Digitized by Google

beim Erkalten der wässerigen Lösung in gelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Es ist in heissem Wasser sehr leicht löslich und schmilzt bei 220° unter Zersetzung. Das salzsaure Salz bildet kleine, gelblich gefärbte, glänzende Blättchen, welche bei 185° unter Bräunung schmelzen. Es ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Das schwefelsaure Salz, $\left(\left.\begin{matrix} C_6H_3NO_2CH_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\right)_2 O_2SO_2 + 2\,H_2O$, krystallisirt in fleischfarbenen, sehr feinen, kleinen Nadeln, ist in siedendem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser schwerer löslich als das salzsaure Salz.

Dinitroparatoluidin[1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_2(NO_2)_2CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, bildet gelbe Nadeln, welche bei 166° (168° Tiemann) schmelzen und sich in kleinen Mengen unzersetzt destilliren lassen. Es ist in Alkohol, selbst siedendem, schwer, in siedendem Benzol leichter löslich. Es bildet sich durch Zersetzung des Dinitroparacettoluidids mit alkoholischem Kali, oder durch Reduction von Trinitrotoluol mit Schwefelammonium.

Thioparatoluidin, $S\left\{\begin{matrix} C_6H_3CH_3NH_2 \\ C_6H_3CH_3NH_2 \end{matrix}\right.$. Dasselbe entsteht ganz analog dem Thioanilin durch Einwirkung von Schwefel auf Toluidin. Es krystallisirt aus Alkohol in grossen farblosen, dem Naphtalin ähnlichen Blättern, welche geruch- und geschmacklos sind und bei 103,5 bis 103° schmelzen. Das Thioparatoluidin ist leicht löslich in Aether, ziemlich leicht in Alkohol. Es ist schwer löslich in Wasser, selbst in heissem, wird jedoch von seinen eignen Salzlösungen aufgenommen. Stark erhitzt zersetzt es sich analog dem Thioanilin. Zu seiner Darstellung verfährt man, wie beim Anilin angegeben, jedoch braucht nicht über 140° erhitzt zu werden. Die von harzartigen Substanzen durch Lösen in Salzsäure und partielle Fällung befreite Base wird als salzsaures Salz mehrmals aus stark saurer Lösung umkrystallisirt, mit Alkali abgeschieden und durch Lösen in Alkohol gereinigt. Die Salze des Thioparatoluidins krystallisiren gut. Chlorwasserstoffsaures Thioparatoluidin, $S\left\{\begin{matrix} C_6H_3CH_3NH_3Cl \\ C_6H_3CH_3NH_3Cl \end{matrix}\right.$, wird aus salzsäurehaltigem Wasser in langen, farblosen, schön glänzenden Prismen erhalten. Das Platindoppelsalz bildet feine gelbe Nadeln. Schwefelsaures Thioparatoluidin, $S\left\{\begin{matrix} C_6H_3CH_3NH_3 \\ C_6H_3CH_3NH_3 \end{matrix}\right\} O_2SO_2$, wird aus der alkoholischen Lösung der freien Base durch Schwefelsäure als blendend weisser Niederschlag gefällt. Es wird durch kochendes Wasser partiell zersetzt, krystallisirt jedoch aus schwefelsäurehaltigem Wasser in wawellitähnlichen Nadelgruppen, welche zwei Molecüle Krystallwasser enthalten.

---

[1]) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **158**, 343. Tiemann, Berl. chem. Ges. **3**, 219. Kelbe, Berl. chem. Ges. **8**, 877.

Digitized by Google

Methylparatoluidin[1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}N$. Jodmethyl und Paratoluidin vereinigen sich unter fast explosionsartigen Erscheinungen zu dem jodwasserstoffsauren Salz des Methylparatoluidins. Die freie Base siedet bei 202 bis 203°. Wird dieselbe mehrmals mit Jodmethyl behandelt, so entsteht schliesslich das Jodür des Trimethyltolylammoniums, welches durch Zerlegen mit Silberoxyd in das Trimethyltolylammoniumoxydhydrat umgewandelt wird. Letzteres liefert bei der Destillation:

Dimethylparatoluidin, $\left.\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}N$, eine farblose Flüssigkeit, welche bei 210° constant siedet. Dieselbe kann auf — 10° abgekühlt werden, ohne zu erstarren.

Aethylparatoluidin[2]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, ist ein farbloses Oel, welches bei 217° unzersetzt siedet. Sein specif. Gew. ist bei 15,5° = 0,9391. Zu seiner Darstellung wird Toluidin mit einem Ueberschuss von Jodäthyl in einer Röhre mehrere Tage auf 100° erhitzt und das jodwasserstoffsaure Salz der neuen Base durch Destillation mit Kalilauge zersetzt. Die Base bildet mit Oxalsäure und Schwefelsäure krystallinische Verbindungen. Das salzsaure Platindoppelsalz wird in hellgelben Krystallen erhalten.

Diäthylparatoluidin[2]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}N$, ist ebenfalls eine farblose Flüssigkeit, welche bei 229° siedet. Das specif. Gew. ist = 0,9242 bei 15,5°. Zu seiner Darstellung wird die Monäthylverbindung mit Jodäthyl einige Tage im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt und die Base durch Kali aus der gut krystallisirenden und in Wasser sehr leicht löslichen Jodverbindung abgeschieden. Das salzsaure Platindoppelsalz krystallisirt nicht. Durch längeres Erhitzen der Base mit Jodäthyl entsteht die Jodverbindung des Triäthyltolylammoniums.

Oxäthylparatoluidin, Oxäthenparatoluidin[3]): $\left.\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\C_2H_4OH\\H\end{matrix}\right\}N$.

Eine Verbindung obiger Zusammensetzung, welche als ein Aethylparatoluidin angesehen werden kann, in welchem ein Atom Wasserstoff des Aethyls durch Hydroxyl ersetzt ist, entsteht durch Addition von Aethylenoxyd zum Paratoluidin:

---

1) Hofmann, Berl. chem. Ges. 4, 748, 5, 711. 2) Morley und Abel, Ann. Chem. Pharm. 93, 311. 3) Demole, Ann. Chem. Pharm. 173, 123.

Digitized by Google

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Toluidin}} + \underbrace{C_2H_4O}_{\text{Aethylenoxyd}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_2H_5O \\ H \end{matrix}\right\} N.}_{\text{Oxäthyltoluidin.}}$$

Die Base bildet weisse, dicht gedrängte Krystallbüschel, welche bei 37° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Wasser. Sie siedet unzersetzt bei 286 bis 288°, wird jedoch bei lang andauerndem Kochen unter Wasserabspaltung zersetzt. Am Licht färbt sie sich allmälig braun wie Anilin.

Zu ihrer Darstellung lässt man gleiche Molecüle Aethylenoxyd und Paratoluidin in einem Gefässe mehrere Tage stehen und unterwirft die resultirende dickflüssige Masse, welche Oxäthyl- und Di-oxäthylparatoluidin enthält, der fractionirten Destillation. Aus dem zwischen 270 und 290° übergehenden Destillate kann durch wiederholtes Fractioniren das Oxäthylparatoluidin als eine bei 286 bis 288° siedende Flüssigkeit, welche in unreinem Zustande schwer krystallisirt, erhalten werden, während in dem bei 340 bis 350° übergehenden Theil das gleich zu beschreibende Di-oxäthylparatoluidin enthalten ist. Das Oxäthylparatoluidin vereinigt sich mit Säuren unter starker Wärmeentwickelung zu Salzen, welche meist in Wasser leicht löslich sind. Das saure schwefelsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_2H_4OH \\ H_2 \end{matrix}\right\} NO_2SO_2H$, krystallisirt aus Wasser in farblosen, durchsichtigen Prismen, welche bei 110 bis 111° schmelzen. Es ist leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Das oxalsaure Salz, $\left(\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_2H_4OH \\ H_2 \end{matrix}\right\} N\right)_2 O_2C_2O_2$, wird durch Abdampfen von 2 Mol. der Base mit 1 Mol. wässeriger concentrirter Oxalsäure auf dem Wasserbade in grossen, weissen Krystallbüscheln erhalten und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es ist leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, besonders in kaltem. Der Schmelzpunkt liegt bei 121 bis 122°. Längere Zeit auf seinen Schmelzpunkt oder über denselben erhitzt, zerfällt es unter Entwickelung von Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd, mit Hinterlassung eines braunen Rückstandes, welcher die freie Base und das später zu beschreibende Diäthylenditoluidin enthält. Durch Einwirkung von Jodmethyl auf Oxäthylparatoluidin entsteht zunächst eine tertiäre Base, das Methyloxäthylparatoluidin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_2H_4OH \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N$, welches durch weitere Einwirkung von Jodmethyl in Dimethylparatoluyloxäthylammoniumjodür, $\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_2H_4OH \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} NJ$, übergeführt werden kann. Letzteres liefert unter Einwirkung von feuchtem Silberoxyd

Digitized by Google

das betreffende Ammoniumoxydhydrat. Die Platinchlorid- und Goldchloridverbindungen dieser neuen Basen krystallisiren gut.

Di-oxäthylparatoluidin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_2H_4OH \\ C_2H_4OH \end{matrix}\right\} N$, entsteht, wie oben angeführt wurde, bei der Einwirkung von Aethylenoxyd auf Paratoluidin und kann aus dem bei 340 bis 350° siedendem Antheil des Reactionsproductes als eine bei 338 bis 340° siedende Flüssigkeit erhalten werden.

Die Base bildet bei gewöhnlicher Temperatur einen steifen Syrup, welcher nicht krystallisirt und sich mit Säuren unter Wärmeentwickelung zu in Wasser leicht löslichen Salzen verbindet. Das salzsaure Platindoppelsalz, $\left(\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_2H_4OH \\ C_2H_4OH \\ H \end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4$, bildet gelbe Krystallblätter, welche bei 147 bis 148° schmelzen.

Phenylparatoluidin[1]), Phenylparatolylamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, wird aus Alkohol in farblosen Krystallen erhalten, welche bei 87° (corr.) schmelzen und bei 334,5° (corr.) unzersetzt sieden. Die Base, welche dem Diphenylamin ausserordentlich ähnlich ist, entsteht durch trockne Destillation des Tritolylrosanilins (Toluidinblau) und wird ausserdem durch Einwirkung von Anilin auf chlorwasserstoffsaures Paratoluidin, oder von Paratoluidin auf chlorwasserstoffsaures Anilin erhalten. Zu ihrer Darstellung[2]) wird eine Lösung von trocknem Tritolylrosanilin in Essigsäure einige Stunden in einem Kolben mit aufgesetztem Rohr im Sieden erhalten und die blau gewordene Masse destillirt. Das Destillat wird zur Lösung von Anilin, Toluidin und anderen Basen mit Salzsäure, dann mit Wasser versetzt, und das ungelöst bleibende Tolylphenylamin, welches sich als erstarrende Oelschicht abscheidet, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Mit Salpetersäure übergossen nimmt die Base eine blaue Farbe an. Mit Quecksilberchlorid entsteht eine dunkle, in Alkohol mit violetter Farbe lösliche Masse. Mit Säuren werden leicht zersetzliche Salze erhalten. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl$, entsteht durch Zusatz von Salzsäure zu einer stark gesättigten alkoholischen Lösung der freien Base und krystallisirt in weissen Blättchen.

---

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **132**, 289. De Laire, Girard und Chapoteaut, ibid. **140**, 344.

[2]) Jahresber. d. Chem. 1864, 430.

Digitized by Google

Diparatolylamin[1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_6H_4CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} N$, bildet lange weisse Nadeln, welche bei 79° schmelzen. Es entsteht durch Erhitzen von Paratoluidin mit chlorwasserstoffsaurem Paratoluidin. Die Salze sind sehr unbeständig.

Aethylendiparatoluidin[2]), Aethylendiparatolyldiamin,

$$\left.\begin{matrix} (C_6H_4CH_3)_2 \\ C_2H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2,$$

bildet schöne nadelförmige Krystalle, welche bei 97,5° schmelzen. Es ist löslich in kaltem Alkohol und löst sich sehr leicht in einem kleinen Volumen heissen Alkohols. Das bromwasserstoffsaure Salz der Base entsteht beim Erwärmen von Toluidin (4 Mol.) mit Aethylenbromür (1 Mol.) neben bromwasserstoffsaurem Toluidin und dem gleich zu beschreibenden Triäthylentritolyltriamin. Die Triverbindung ist sehr schwer löslich in Alkohol und lässt sich auf diese Weise von der Monoverbindung trennen. Chlorwasserstoffsaures Aethylendiparatolyldiamin,

$$\left.\begin{matrix} (C_6H_4CH_3)_2 \\ C_2H_4 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2Cl,$$

krystallisirt aus kochendem Wasser in schönen langen, meist radial um einen Punkt gruppirten Nadeln. Platinchlorid giebt in den Lösungen einen braunen Niederschlag, der sich in feuchtem Zustande zersetzt, trocken dagegen ohne Zersetzung auf 130° erhitzt werden kann.

Diäthylendiparatoluidin, Diäthylendiparatolyldiamin[3]),

$$\left.\begin{matrix} (C_6H_4CH_3)_2 \\ (C_2H_4)_2 \end{matrix}\right\} N_2,$$

ist ein weisser krystallinischer Körper, welcher bei 189 bis 190° schmilzt und in Alkohol schwer löslich ist. Die Verbindung entsteht, wie bereits kurz angeführt wurde, durch trockne Destillation von oxalsaurem Oxäthyltoluidin und lässt sich ausserdem durch mehrstündiges Erhitzen des Oxäthyltoluidins am Rückflusskühler und Fractioniren des entstandenen Productes darstellen. Sie bildet sich dabei unter Wasseraustritt aus 2 Mol. Oxäthyltoluidin, wie folgende Gleichung zeigt:

$$2\left(\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_2H_4OH \\ H \end{matrix}\right\} N\right) = \left.\begin{matrix} (C_6H_4CH_3)_2 \\ (C_2H_4)_2 \end{matrix}\right\} N_2 + 2H_2O.$$

Die Base findet sich auch in geringen Mengen unter den Körpern, welche durch fractionirte Destillation aus dem Reactionsproducte von Aethylenoxyd und Toluidin erhalten werden.

[1]) De Laire, Girard und Chapoteaut, Ann. Chem. Pharm. **140**, 346. Gerber, Berl. chem. Ges. **6**, 446. [2]) Gretillat, Mon. sc. III, 473. [3]) Demole, Ann. Chem. Pharm. **173**, 123.

Durch Einwirkung von Jodmethyl liefert sie ein Ammoniumsalz, $\left.\begin{matrix}(C_6H_4CH_3)_2\\(C_2H_4)_2\\CH_3\end{matrix}\right\}N_2J$, welches durch Silberoxyd in eine kräftige Base übergeführt wird.

Identisch mit Diäthylenditolyldiamin ist das von Würtz [1]) beschriebene Vinyltoluidin, welches durch Einwirkung von Glycolchlorhydrin auf Toluidin bei ziemlich hoher Temperatur erhalten wird.

Triäthylentriparatolyltriamin, $\left.\begin{matrix}(C_6H_4CH_3)_3\\(C_2H_4)_3\end{matrix}\right\}N_3$, dessen Darstellung bereits (S. 227) beschrieben wurde, ist ein weisser krystallinischer Körper, welcher gegen 186° schmilzt. In Alkohol ist es unlöslich. Es bildet mit Säuren Salze. Das chlorwasserstoffsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_4CH_3)_3\\(C_2H_4)_3\\H\end{matrix}\right\}N_3Cl,$$

scheidet sich beim Verdampfen der Lösung der Base in überschüssiger Salzsäure in perlmutterglänzenden Blättchen ab, welche fast unlöslich in kaltem und heissem Wasser, Alkohol und concentrirter Salzsäure sind. Das Salz schmilzt bei ca. 189° und sublimirt bei derselben Temperatur in durchsichtigen Nadeln; bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich. Das Platindoppelsalz ist ein gelber Niederschlag.

Diäthylidendiparatolyldiamin [2]), $\left.\begin{matrix}(C_6H_4CH_3)_2\\(C_2H_4)_2''\end{matrix}\right\}N_2$, bildet sich, entsprechend dem Anilinderivat, durch Einwirkung von Aldehyd auf Paratoluidin. Die Verbindung schmilzt bei 60° und verbindet sich mit Säuren zu rothen harzigen Salzen, welche sich in Alkohol lösen und durch viel Wasser zersetzt werden. Das salzsaure Salz bildet mit Quecksilber-, Gold- und Platin-Chlorid Doppelsalze.

Trichloräthylidenparaditolylamin [3]), $\left.\begin{matrix}(C_6H_4CH_3)'_2\\(CHCCl_3)''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, entsteht analog der Anilinverbindung durch Einwirkung von Chloral auf Toluidin und krysallisirt aus Aether in schönen durchsichtigen Säulen. Dieselben schmelzen bei 114 bis 115°, werden aber bei längerem Erwärmen auf 100° bereits theilweise zersetzt.

Wird die durch Einwirkung von Chloral auf Toluidin entstehende Krystallmasse vor dem Erkalten mit Alkohol versetzt, so entsteht noch ein anderes Toluidinderivat in schönen grossen, durchsichtigen Krystalltafeln.

Furfurparatoluidin [4]), $C_{19}H_{22}O_2N_2$, wird durch Zersetzung des chlorwasserstoffsauren Furfurtoluidins mittelst Ammoniak in derselben

---

[1]) Compt. rend. 68, 1504. [2]) Schiff, Compt. rend. 60, 913. Zeitschr. f. Chem., n. F. 1865. 400. [3]) Wallach, Berl. chem. Ges. 5, 253. [4]) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. 156, 203.

Weise wie Furfuranilin (vergl. S. 205) erhalten, und bildet nach dem Lösen in Aether, Filtriren der Lösung, Verdunsten des Aethers und Trocknen des Rückstandes über Schwefelsäure eine braune, spröde, leicht zu pulvernde amorphe Masse. Die Salze krystallisiren gut. Zur Darstellung des chlorwasserstoffsauren Furfurparatoluidins, $C_{19}H_{22}O_2N_2ClH$, werden 12 Thle. salzsaures Paratoluidin und 9 Thle. freies Paratoluidin in 150 Thln. heissem Alkohol gelöst und 8 Thle. Furfurol in 150 Thln. Alkohol gelöst, zugesetzt. Das Gemisch nimmt eine tief rothe Farbe an, und gesteht beim Erkalten zu einer Masse von kleinen nadelförmigen Krystallen, welche durch Lösen in siedendem Alkohol und Trocknen im luftleeren Raum in reinem Zustand erhalten werden. Das salpetersaure Salz, $C_{19}H_{22}O_2N_2NO_3H$, wird auf ähnliche Weise wie die salzsaure Verbindung dargestellt und bildet kleine purpurfarbene Nadeln.

Metatoluidin, Metamidotoluol.

Eigenschaften. Dasselbe [1]) ist ein farbloses Oel, welches beim Aufbewahren an der Luft dunkler wird und verharzt. Es siedet bei 197°. Specif. Gew. = 0,998 bei 25°.

Erkennung. Wird die in Schwefelsäure ($SO_4H_2 + H_2O$) gelöste Base mit etwas Chromsäure, welche in Schwefelsäure von derselben Concentration eingetragen ist, vermischt, so entsteht eine gelbbraune Flüssigkeit, welche beim Erwärmen bräunlich, auf Zusatz von wenig Wasser grünlich gelb, von viel Wasser farblos wird. Wird ein wenig Salpetersäure zu der in Schwefelsäure obiger Concentration gelösten Base gesetzt, so nimmt die Lösung sofort eine röthliche Färbung an, welche rasch durch intensiveres Blutroth in missfarbenes Dunkelroth übergeht, und durch Zusatz von Wasser orangefarben wird. Fügt man zur Lösung der Base in gleichem Volum Wasser und Aether einige Tropfen Chlorkalklösung, so wird die wässrige Schicht trübe bräunlichgelb, während die ätherische einen röthlichen Schimmer annimmt. Schüttelt man ätherische Lösung mit dem gleichen Volum Wasser und einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure, so wird die untere Schicht schwach violett gefärbt.

Die Acetylverbindung schmilzt bei 65°.

Darstellung. Das Metatoluidin entsteht durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Metanitrotoluol. Zu seiner Darstellung wird zunächst reines Paratoluidin in die Acetylverbindung (siehe diese) umgewandelt, dieselbe in die Nitroverbindung und diese durch Erwärmen mit der berechneten Menge weingeistiger Kalilauge in das Metanitroparatoluidin übergeführt.

---

[1]) Lorenz, Ann. Chem. Pharm. **172**, 177. Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **155**, 23. **156**, 83.

Digitized by Google

Dieses wird mit käuflicher Salpetersäure zu einem Brei angerührt und salpetrige Säure eingeleitet, darauf die klare hellbräunliche Lösung unter starker Abkühlung mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und die abgeschiedene Verbindung mit Aetheralkohol gewaschen. Die auf diese Weise erhaltene Diazoverbindung liefert beim Kochen mit Alkohol Metanitrotoluol, welches durch Wasser gefällt, zur Reinigung mit Wasserdämpfen überdestillirt und mit Zinn und Salzsäure unter Vermeidung zu starker Erwärmung reducirt wird. Die Base wird wird durch Natronlauge in freiem Zustande abgeschieden, mit Wasserdämpfen destillirt und nach dem Entwässern durch Rectification gereinigt.

Die Salze des Metatoluidins krystallisiren gut und nehmen an der Luft leicht eine röthliche Farbe an.

Chlorwasserstoffsaures Metatoluidin, $\left.\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, scheidet sich aus der sehr concentrirten wässerigen Lösung in rosettförmig gruppirten dünnen Blättchen, aus Alkohol in blassrothen Schuppen ab. 100 Thle. Wasser von 12° lösen 96,3 Thle., 100 Thle. Alkohol von 9° 61,91 Thle. Salz. Das schwefelsaure Metatoluidin, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\H_3\end{matrix}\right\}N\right)_2O_2SO_2$, bildet schwach röthlich gefärbte, durchsichtige, lange, spröde Nadeln, welche unlöslich in Aether und schwer löslich in Alkohol, jedoch leichter löslich in Wasser sind. 100 Thle. Wasser von 14° lösen 6,25 Thle. 100 Thle. 94proc. Alkohol von 15° lösen 0,41 Thle. Salz. Salpetersaures Metatoluidin, $\left.\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\H_3\end{matrix}\right\}NNO_3$, krystallisirt aus Wasser in grossen, dicken, rhombischen Tafeln von blassrother Farbe. Es ist schwer löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol. In Wasser löst es sich weniger leicht. 100 Thle. Wasser von 15,5° lösen 16,42 Thle., 100 Thle. 94proc. Alkohol von 15° lösen 46,09, 100 Thle. Aether von 15° lösen 0,16 Thle. Salz. Saures oxalsaures Metatoluidin, $\left.\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\H_3\end{matrix}\right\}NHO_2C_2O_2$, bildet seideglänzende, zu grossen Warzen vereinigte Nadeln, welche leicht röthlich werden und sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösen. Sie beginnen bereits bei 75° sich zu verflüchtigen. 100 Thle. Wasser von 13° lösen 2,65 Thle., 100 Thle. 94proc. Alkohol von 15° lösen 1,77 Thle., 100 Thle. Aether von 15° lösen 0,13 Thle. Salz. Zweidrittel oxalsaures Salz, $\left(\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\H_2\end{matrix}\right)_3(C_2O_4H_2)_2$, entsteht beim Erwärmen der Lösung des vorigen Salzes mit Metatoluidin und scheidet sich aus dem warmen Filtrat in harten übereinander geschobenen rhombischen Blättchen ab, welche ohne Zersetzung umkrystallisirt werden können. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 1,45 Thle., 100 Thle. 94proc. Alkohol von 14° lösen 0,96 Thle. und 100 Thle. Aether von 15,5° lösen 0,128 Thle. Salz. Neutrales oxalsaures Metatoluidin wird beim

Digitized by Google

Vermischen warmer Lösungen von Oxalsäure mit überschüssigem Metatoluidin in starkem Alkohol in zarten rhombischen Blättchen erhalten, welche sehr unbeständig sind und bereits durch Wasser, Alkohol und Aether zersetzt werden.

Derivate des Metatoluidins.

Brommetatoluidin [1]) (Orthobrommetatoluidin), $\left.\begin{matrix} C_6H_3BrCH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, bildet eine bei 240° siedende Flüssigkeit, welche einen an Toluidin erinnernden Geruch besitzt.

Zu seiner Darstellung wird Acetmetatoluidid mit Brom behandelt, das Reactionsproduct durch Kali zersetzt, und das resultirende Gemenge von Metatoluidin, Mono- und Dibrommetatoluidin mit Salzsäure, welche die Dibromverbindung ungelöst lässt, behandelt. Aus der Lösung wird das Brommetatoluidin mit Ammoniak gefällt.

Wird Brommetatoluidin in die Diazoverbindung übergeführt und diese mit Alkohol zersetzt, so entsteht Orthobromtoluol.

Das salpetersaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_6H_3BrCH_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NNO_3$, krystallisirt in kleinen rosa gefärbten Prismen.

Dibrommetatoluidin [2]), $\left.\begin{matrix} C_6H_2Br_2CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt aus Alkohol in schönen, langen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 92,5° schmelzen. Zu seiner Darstellung wird Dibrommetacettoluidid, welches sich durch Einwirkung von Brom auf ein Gemenge von Metacettoluidid mit einer grösseren Menge Wasser bildet, durch alkoholische Kalilauge zerlegt. Durch Einwirkung von salpetrigsaurem Aethyläther entsteht aus dem Dibrommetatoluidin Dibromtoluol (Siedepunkt 246°).

Tribrommetatoluidin [3]), $\left.\begin{matrix} C_6HBr_3(CH_3) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt aus Alkohol in dünnen zerbrechlichen, schwach röthlichen Nadeln, welche bei 95° schmelzen. Nach der Sublimation liegt der Schmelzpunkt bei 101°. Zu seiner Darstellung wird eine kalt gesättigte Lösung von Metatoluidinsulfosäure so lange mit Bromwasser versetzt, bis sich ein Ueberschuss des letzteren durch den Geruch zu erkennen giebt, und der flockige, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Niederschlag von Tribrommetatoluidin unter Zusatz von Thierkohle aus Alkohol umkrystallisirt.

Identisch mit dieser Verbindung scheint ein von Wroblevsky [4]) durch Einwirkung von Bromdämpfen auf die salzsaure Lösung des

[1]) Wroblevsky, Ann. Chem. Pharm. 168, 173. [2]) Wroblevsky, Ann. Chem. Pharm. 168, 191. [3]) Lorenz, Ann. Chem. Pharm. 172, 187. [4]) Ann. Chem. Pharm. 168, 195.

Digitized by Google

Metatoluidins erhaltenes Tribromtoluidin zu sein. Dasselbe krystallisirt in langen schönen Nadeln, welche bei 97° schmelzen; es liefert mit salpetrigsaurem Aethyläther Tribromtoluol (Schmelzpunkt 70°, Siedepunkt 290°).

Nitrometatoluidin [1] (Orthonitrometatoluidin), $\left.\begin{matrix}C_6H_3NO_2CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N$, bildet lange, feine, safrangelbe Nadeln, welche bei 133 bis 134° schmelzen. Die Base ist leicht löslich in kochendem Wasser und in Säuren; aus der sauren Lösung wird sie durch Ammoniak gefällt. Die Salze sind sehr wenig beständig. Das Nitrometatoluidin wird durch Zersetzung des Nitrometacettoluidids mit alkoholischem Ammoniak dargestellt, und die Base durch mehrfaches Lösen in Salzsäure, Ausfällen mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Durch Einwirkung von Alkohol und salpetriger Säure liefert die Verbindung Orthonitrotoluol.

Toluidinderivate von unbestimmter Constitution.

Chlortoluidine. Das krystallisirte Parachlortoluol liefert nach Engelbrecht bei der Behandlung mit Salpetersäure zwei bei 8 bis 9° und 34 bis 35° schmelzende, schwer zu trennende Chlornitrotoluole, aus welchen durch Reduction zwei Chlortoluidine entstehen.

α-Parachloramidotoluol [2], $\left.\begin{matrix}C_6H_3ClCH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N$, entsteht aus dem bei 9° schmelzenden Chlornitrotoluol und bildet, aus dem salzsauren Salz abgeschieden, zarte, farblose Krystallflocken, welche in Wasser löslich sind und bei 28 bis 29° schmelzen. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_3ClCH_3\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, bildet derbe, glatte, an der Luft beständige Krystalle, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Das schwefelsaure Salz, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_3ClCH_3\\H_3\end{matrix}\right\}N\right)_2 O_2SO_2$, scheidet sich aus der Mutterlauge des β-Salzes ab und krystallisirt in zarten Nadeln.

β-Parachloramidotoluol [2], $\left.\begin{matrix}C_6H_3ClCH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N$, entsteht aus dem bei 35° schmelzenden Parachlornitrotoluol und bildet farblose kleine Blättchen, welche bei 18° schmelzen. Das schwefelsaure Salz,

$$\left(\left.\begin{matrix}C_6H_3ClCH_3\\H_3\end{matrix}\right\}N\right)_2 O_2SO_2,$$

krystallisirt schon aus verdünnten Lösungen in farblosen kleinen Blättern. Das salzsaure Salz bildet ebenfalls farblose Blätter, welche leichter löslich als die vorigen sind.

---

[1] Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 158, 348. [2] Engelbrecht, Berl. chem. Ges. 7, 797.

Digitized by Google

Identisch mit dieser Verbindung ist wahrscheinlich das von Beilstein und Kuhlberg aus Chlornitrotoluol (Schmelzpunkt 38°) dargestellte Chlortoluidin, von welchem angegeben wird, dass es bei niedriger Temperatur schmilzt.

Abweichend von den vorigen Angaben sind die von Wroblevsky [1]) und Henry und Radzizewsky [2]) beim Nitriren von Parachlortoluol und bei der Ueberführung der Nitroverbindungen in Amidoverbindungen erhaltenen Resultate. Nach Wroblevsky entstehen beim Behandeln des Parachlortoluols mit Salpetersäure zwei flüssige Nitroverbindungen, welche bei 253° und 243° sieden. Die erste liefert bei der Reduction ein Chlortoluidin, welches sehr schöne weisse, tafelförmige Krystalle bildet. Die Base schmilzt bei 83°, siedet bei 241° (nach Henry und Radzizewsky ist der Schmelpunkt 85°, der Siedepunkt 243°) und liefert gut krystallisirende Salze. Das bei 243° siedende Nitroparachlortoluol wird durch reducirende Mittel in eine flüssige Base übergeführt. Dieselbe bildet eine wasserhelle, an der Luft sich färbende Flüssigkeit, welche bei 238° siedet und bei — 20° noch nicht erstarrt. Das specif. Gew. ist bei 20° = 1,1855. Sie ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Die Salze krystallisiren gut.

Dichlortoluidin [3]), $\left.\begin{matrix} C_6H_2Cl_2CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt aus schwachem Alkohol in sehr hübschen Blättern, welche bei 88° schmelzen und bei 259° ohne Zersetzung sieden. Die Verbindung ist schwer löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol; sie geht mit Säuren keine Verbindungen ein. Zur Darstellung wird Nitrodichlortoluol, welches durch Behandlung von Dichlortoluol (Siedepunkt 195 bis 210°) mit Salpetersäure erhalten wird, mit Zinn und Salzsäure reducirt.

Bromtoluidine. Die beim Behandeln von Parabromtoluol [4]) mit Salpetersäure entstehenden isomeren Bromnitroverbindungen, α-Bromnitrotoluol (Schmelzpunkt 43°) und β-Bromnitrotoluol (flüssig, Siedepunkt 243°) liefern bei der Reduction Bromtoluidine, über welche jedoch die vorliegenden Angaben nicht ganz übereinstimmen.

α-Bromtoluidin (Parabromorthotoluidin), $\left.\begin{matrix} C_6H_3BrCH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, bildet nach Hübner und Roos [5]) farblose Nadeln, welche bei 32° schmelzen. Das salzsaure Salz bildet grosse rhombische sechsseitige Tafeln, welche am Licht etwas zersetzlich sind. Das salpetersaure Salz bildet oft 2 bis 3 Zoll lange durchsichtige, leicht blassrothe, rhombische Tafeln. Das schwefelsaure Salz bildet farblose, schwer lösliche Blätter.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 168, 203. [2]) Henry und Radzizewsky, Berl. chem. Ges. 2, 308 u. 599. Beilstein u. Kuhlberg, Zeitschr. f. Chem., n. F., 1869, 281. Ann. Chem. Pharm. 158, 336. [3]) Wroblevsky, Ann. Chem. Pharm. 168, 213. [4]) Wroblevsky, Ann. Chem. Pharm. 168, 177. [5]) Berl. chem. Ges. 6, 799.

Digitized by Google

Die Base ist ausserdem von Beilstein[1]) und von Körner[2]) dargestellt, welche den Schmelzpunkt zu 30 resp. 27° angeben. Nach Wroblevsky[3]) ist die Base bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und erstarrt erst bei — 2. Das salpetersaure Salz bildet nach ihm prismatische Krystalle.

β-Bromtoluidin, $\left.\begin{matrix} C_6H_3BrCH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt nach Wroblevsky in Prismen, welche bei 67° schmelzen. Das salpetersaure Salz krystallisirt in Prismen. Nach Hübner und Roos, welche die Base durch Reduction eines bei 28° schmelzenden Bromnitrotoluols (wahrscheinlich ein Gemenge der beiden oben erwähnten *α*- und *β*-Bromnitrotoluole) neben *α*-Bromtoluidin (Schmelzpunkt 32°) erhielten, liegt der Schmelzpunkt bei 75°.

Durch Behandlung des Bromtoluols (Gemenge von Ortho- und Parabromtoluol) mit Salpetersäure und Reduction der Nitroproducte sind von Hübner und Roos[4]) ebenfalls Bromtoluidine dargestellt, welche theilweise mit den eben beschriebenen identisch zu sein scheinen.

Dibromtoluidine[5]), $\left.\begin{matrix} C_6H_2Br_2CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$. Ausser den früher beschriebenen Dibromtoluidinen sind noch zwei Verbindungen dieser Zusammensetzung bekannt.

1) Dibromtoluidin krystallisirt in sehr schönen Blättchen, welche bei 95° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol. Mit Säuren entstehen keine Salze. Zur Darstellung wird Nitrodibromtoluol (Schmelzpunkt 86 bis 87°), welches durch Nitriren des bei 238 bis 239° siedenden Dibromtoluols erhalten ist, mit Zinn und Salzsäure reducirt.

2) Dibromtoluidin entsteht auf dieselbe Weise aus dem bei 87° schmelzenden Nitrodibromtoluol (erhalten aus dem bei 236° siedenden Dibromtoluol) und bildet schöne seideglänzende, prismatische Krystalle, welche bei 83° schmelzen. Es ist ebenfalls leicht löslich in Wasser und verbindet sich nicht mit Säuren.

Jodtoluidin (Parajodtoluidin)[6]), $\left.\begin{matrix} C_6H_3JCH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, entsteht durch Reduction von Nitroparajodtoluol (Schmelzpunkt 137 bis 138°). Es bildet farblose Blättchen oder Nadeln, welche bei 188 bis 189° schmelzen, leicht löslich in Alkohol und unlöslich in Wasser sind. Das schwefelsaure Salz bildet farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln. Das salzsaure Salz krystallisirt in gut ausgebildeten, an beiden Enden

---

1) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **158**, 340. 2) Zeitschr. d. Chem. 1869, n. F., 636. 3) Wroblevsky, Ann. Chem. Pharm. **168**, 177. 4) Hübner u. Roos, Berl. chem. Ges. **6**, 800. 5) Wroblevsky, Ann. Chem. Pharm. 168, 184. 6) Gassner, Berl. chem. Ges. **8**, 561.

Digitized by Google

zugespitzten Nadeln. Das salpetersaure Salz bildet farblose oder schwach röthlich gefärbte Blättchen.

Nitrotoluidin [1]) (Orthonitroamidotoluol), $\left.\begin{matrix}C_6H_3NO_2CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt in langen, hellgelben, concentrisch gruppirten Nadeln, welche schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich sind. Es schmilzt bei 94,5°. Die Base löst sich nur in concentrirten Säuren und bildet damit höchst unbeständige Verbindungen. Zu ihrer Darstellung wird die flüssige Modification des Dinitrotoluols mit alkoholischem Schwefelammonium behandelt, und das entstandene Product, welches aus zwei isomeren Nitrotoluidinen besteht, da das flüssige Dinitrotoluol nicht ganz frei von der festen Modification zu erhalten ist, in die Benzoylverbindung übergeführt. Die beiden Benzoylnitrotoluidine lassen sich durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol trennen, da die vom festen Dinitrotoluol derivirende Verbindung in Alkohol sehr schwer löslich ist, während die dem flüssigen zugehörige sich leicht in demselben löst. Letzteres Benzoylnitrotoluidin schmilzt bei 145 bis 146° und wird durch anhaltendes Kochen mit der äquivalenten Menge alkoholischen Kalis oder durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150° in zugeschmolzenen Röhren zersetzt. Bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Aethyläther liefert das Nitrotoluidin Orthonitrotoluol.

Oxytoluidin, Amidoparakressol [2]), $\left.\begin{matrix}C_6H_3CH_3OH\\H_2\end{matrix}\right\}N$, entsteht durch Behandlung von Nitrokressol mit Zinn und Salzsäure; es krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Schuppen, welche in kaltem Wasser fast unlöslich sind, dagegen von Alkohol und Aether leicht aufgenommen werden. Eine ätherische Lösung liefert beim Verdampfen im Vacuum grosse rhombische Krystalle, welche eine röthliche Färbung besitzen. Das chlorwasserstoffsaure Salz krystallisirt in langen weissen Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Aether dagegen schwer löslich sind. Ein Platindoppelsalz konnte nicht erhalten werden.

Dimethyltoluidin [3]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}N$. Unter den Basen, welche durch Erhitzen von Trimethylphenylammoniumjodid entstehen, finden sich zwei isomere Dimethyltoluidine. Das eine siedet bei 186°, das andere bei 205°.

Amine der Kohlenwasserstoffe C_8H_{10}.

Die ersten Versuche zur Darstellung eines Xylidins wurden von Cahours [4]) im Jahre 1850, jedoch mit unreinem Material, den höher

---

[1]) Cunerth, Ann. Chem. Pharm. 172, 223. [2]) Wagner, Berl. chem. Ges. 7, 1269. [3]) Hofmann, Berl. chem. Ges. 5, 709. [4]) Ann. Chem. Pharm. 76, 280. Compt. rend. 3, 319.

Digitized by Google

siedenden Producten des Holzgeistes, angestellt. Einige Jahre später führte Church[1]) das Nitroxylol, welches aus dem bei 128° siedenden Xylol des Steinkohlentheers erhalten war, in eine Base über, welche er unter dem Namen Xylidin beschrieb.

Man kennt jetzt sowohl Basen, welche sich von den Xylolen, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$, als auch von dem damit isomeren Aethylbenzol, $C_6H_5C_2H_5$, ableiten. Von den Abkömmlingen der drei Xylole, dem Ortho-, Para- und Meta-xylol, den Xylidinen, ist das Metaxylidin genauer untersucht, während über das Paraxylidin nur wenige Angaben vorliegen. Das Orthoxylidin ist bis jetzt nicht erhalten worden. Die Darstellung dieser Basen beruht auf der Reduction der Nitroxylole.

Ausser dem Metaxylidin ist noch ein Dimethylamidobenzol bekannt, welches sich in den höher siedenden Antheilen des Anilinöls vorfindet, dessen Beziehungen zu irgend einem der isomeren Xylole jedoch bis jetzt nicht festgestellt sind. Methyl- und Dimethylxylidin sind ausserdem von Hofmann[2]) unter den Basen aufgefunden worden, welche sich bei höherer Temperatur durch Umlagerung aus dem Trimethylphenylammoniumjodid bilden.

Von dem Aethylamidobenzol sind zwei isomere Modificationen bekannt, welche den beiden Nitroäthylbenzolen entsprechen.

Alle diese Basen gleichen in ihren Eigenschaften und Umsetzungen dem Anilin und bilden diesem analoge Derivate.

Xylidin, Amidoxylol.

Zusammensetzung: $C_8H_{11}N = \left.\begin{matrix}C_6H_3(CH_3)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$ oder $C_6H_3\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\NH_2\end{matrix}\right.$

Paraxylidin[3]).

Durch Behandlung von Nitroparaxylol mit Zinn und Salzsäure, entsteht neben einer festen chlorhaltigen Base eine flüssige Verbindung, wahrscheinlich Paraxylidin; jedoch liegen über dasselbe keine genauen Angaben vor. Besser untersucht ist das bei dieser Reduction gleichzeitig entstehende Chlorparaxylidin[4]), welches höher siedet, als das Paraxylidin selbst, auch mit Wasserdämpfen nicht so leicht flüchtig ist, und daher leicht von demselben getrennt werden kann. Ausserdem ist aus dem bei 123,5° schmelzenden Dinitroparaxylol, welches neben einem bei 93° schmelzenden Nitroproduct durch Einwirkung von Salpeteräure sowohl aus reinem Paraxylol, als auch aus dem Gemenge von Ortho-

[1]) Jahresber. d. Chem. 1855, 635. [2]) Berl. chem. Ges. 5, 713. [3]) Jannasch, Ann. Chem. Pharm. 176, 55. [4]) Jannasch, Ann. Chem. Pharm. 171, 79.

Digitized by Google

und Paraxylol, wie es durch Behandlung von Ortho- und Parabromtoluol mit Jodmethyl und Natrium erhalten wird, entsteht, ein Amidonitroparaxylol dargestellt worden. Das bei 93° schmelzende Dinitroparaxylol [1]) und die Trinitroverbindung [1]) des Xylols liefern bei der Behandlung mit reducirenden Mitteln schlecht charakterisirte basische Verbindungen.

Chlorparaxylidin, Chloramidoparaxylol, $C_8H_{10}ClN$, dessen Entstehung bereits angeführt wurde, krystallisirt aus kochendem Wasser in schönen seideglänzenden Blättern, welche bei 92 bis 93° schmelzen. Es ist in Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich, wird kaum von kaltem, jedoch in nicht unbeträchtlicher Menge von heissem Wasser aufgelöst. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Das Chlorxylidin verbindet sich mit Säuren zu Salzen, welche sich durch schöne Krystallformen auszeichnen, jedoch so wenig beständig sind, dass sie bereits durch Kochen mit Wasser zerlegt werden. Salzsaures Chlorxylidin,

$$\left.\begin{matrix} C_8H_8Cl \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl + 2H_2O,$$

krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser in zolllangen, sich kreuzenden, breiten Nadeln von röthlichem Glanze; wird es auf 100° erhitzt, so entweicht ein Molecül Wasser. Es ist ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Schwefelsaures Chlorxylidin, $\left(\left.\begin{matrix} C_8H_8Cl \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\right)_2 O_2SO_2$, wird aus heisser Lösung in kleinen zarten Nadeln mit schwach rosarothem Schimmer krystallisirt erhalten. Es ist schwerer löslich in Wasser als das salzsaure Salz. Das oxalsaure Salz, $\left(\left.\begin{matrix} C_8H_8Cl \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\right)_2 O_2C_2O_2$, ist noch schwerer löslich als das schwefelsaure und krystallisirt aus kochendheiss gesättigter Lösung in schwach rosa gefärbten rhombischen Tafeln. Das essigsaure Salz bildet Nadeln. Das salpetersaure Salz krystallisirt am schönsten und bildet grosse, klare, Rhomboedern ähnliche Krystalle.

Nitroparaxylidin, Nitroamidoparaxylol [2]), $\left.\begin{matrix} C_8H_8NO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, entsteht durch Reduction des bei 123° schmelzenden Dinitroparaxylols mit alkoholischem Schwefelwasserstoff und bildet, aus Alkohol krystallisirt, lange, goldgelbe, glänzende Nadeln, welche bei 96° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung sublimirt werden können. Es ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, namentlich in siedendem. Das chlorwasserstoffsaure Salz krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in langen schwach gelb gefärbten Nadeln, welche leicht löslich in Wasser sind.

---

[1]) Fittig, Ahrens und Matheides, Ann. Chem. Pharm. 147, 15.
[2]) Fittig, Ahrens u. Matheides, Ann. Chem. Pharm. 147, 22.

Digitized by Google

Metaxylidin [1]), Amidometaxylol.

Die Base bildet eine farblose, bei 216° siedende Flüssigkeit, welche sich an der Luft bräunt. Das specif. Gew. ist bei 18,5° = 0,984. Sie ist unlöslich in Wasser, löst sich jedoch in Alkohol. Die Acetylverbindung schmilzt bei 123°. Zur Darstellung wird Nitrometaxylol [2]), welches durch Einwirkung von Salpetersäure auf reines Metaxylol und auf das im Steinkohlentheer vorkommende Gemenge von Para- und Metaxylol erhalten werden kann, mit Zinn und Salzsäure reducirt. Die Base bildet wohl charakterisirte Salze. Das chlorwasserstoffsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix} C_8H_9 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl,$$

krystallisirt in feinen Nadeln oder breiten durchsichtigen Blättchen. Das salpetersaure Salz krystallisirt in weissen seideglänzenden Blättchen. Das schwefelsaure Metaxylidin bildet röthlich gefärbte Nadeln. Das oxalsaure Salz bildet blätterige Krystalle. 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 3,845 Thle. Salz.

Nitroamidometaxylol, Nitrometaxylidin [3]), $\left.\begin{matrix} C_8H_8NO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in orangerothen Nadeln; beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung wird es in intensiv rothen, compacten, gut ausgebildeten Krystallen erhalten, welche dem monoklinen Systeme anzugehören scheinen und bei 123° schmelzen. Zur Darstellung wird Dinitroxylol (Schmelzpunkt 93°), welches ebenso wie die Mononitroverbindung durch Nitriren von reinem Metaxylol und von dem im Steinkohlentheer enthaltenen Gemenge von Para- und Meta-xylol gewonnen wird, mit alkoholischem Schwefelammonium reducirt. Das Nitroamidometaxylol bildet gut krystallisirende Salze. Das chlorwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_8H_8NO_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl$, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung in schwach gelb gefärbten Nadeln. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das schwefelsaure Salz,

$$\left(\left.\begin{matrix} C_8H_8NO_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\right)_2 O_2SO_2,$$

---

1) Deumelandt, Ann. Chem. Pharm. **144**, 273. Tavildarow, Zeitschr. d. Chem. n. F., 1870, 418.

2) Tawildarow hat durch Ueberführung des bei 123° schmelzenden Amidonitroxylols in die Diazoverbindung und Zersetzung derselben mit Alkohol ein von ihm als β-Nitroxylol bezeichnetes Nitroproduct erhalten, welches durch Reduction ebenfalls ein flüssiges Xylidin liefert. Die Acetylverbindung desselben schmilzt bei 123°.

3) Luhmann, Ann. Chem. Pharm. **144**, 275. Fittig, Ahrens und Matheides, ibid. **147**, 18. Fittig u. Vellguth, ibid. **148**, 6.

Digitized by Google

krystallisirt aus Alkohol in garbenartig gruppirten Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Das oxalsaure Salz,

$$\left(\left.\begin{matrix}C_8H_8NO_2\\H_3\end{matrix}\right\}N\right)_2 O_2C_2O_2,$$

wird aus Alkohol in farblosen, büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirt erhalten, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Dinitrometaxylidin, Dinitroamidometaxylol [1]),

$$\left.\begin{matrix}C_8H_7(NO_2)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N,$$

entsteht neben Nitrodiamidoxylol beim Behandeln des bei 176° schmelzenden Trinitroxylols mit alkoholischem Schwefelammonium, und wird aus seiner alkoholischen Lösung in gelben, nadelförmigen Krystallen erhalten, welche bei 191 bis 192° schmelzen. Dieselben sind fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol; sie besitzen keine basischen Eigenschaften.

Identisch mit dem Dinitroamidoxylol ist die von Bussenius und Eisenstuck [2]) beschriebene sogenannte gelbe Base, welche als Nebenproduct bei der Reduction des aus Sehnder Steinöl dargestellten Trinitropetrols erhalten wurde.

Xylidin des Anilinöls [3]). Dasselbe wird durch fractionirte Destillation der höher siedenden Anilinöle erhalten und bildet eine constant bei 212° siedende Flüssigkeit. Seine Acetylverbindung schmilzt bei 112 bis 113°. Ein Gemenge von Xylidin und Anilin liefert unter dem Einfluss von Oxydationsmitteln schön rothe Farbstoffe.

Wahrscheinlich ist die Base kein einheitliches Product, sondern, entsprechend den beiden im Steinkohlentheer vorkommenden Xylolen, ein Gemenge von zwei isomeren Xylidinen.

Salze sind nicht bekannt, es sind jedoch einige Abkömmlinge der Base dargestellt worden.

Bromxylidin [4]), $\left.\begin{matrix}C_8H_8Br\\H_2\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser in kleinen weissen, mikroskopischen Nadeln, welche bei 96 bis 97° schmelzen. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem; Alkohol und Aether lösen es leicht. Zu seiner Darstellung wird Acetbromxylidid mit Natronlauge zersetzt und, falls die Acetylverbindung Acetodibromxylidid enthält, das Monobromxylidin durch Salzsäure, worin es löslich ist, von der darin unlöslichen Dibromverbindung befreit und aus der Lösung durch Ammoniak gefällt. Das salzsaure Bromxy-

[1]) Beilstein, Ann. Chem. Pharm. 133, 45. Fittig, Ahrens und Matheides, Ann. Chem. Pharm. 147, 24. [2]) Ann. Chem. Pharm. 113, 165. [3]) Hofmann und Martius, Berl. chem. Ges. 2, 411. Genz, ibid. 686. [4]) Genz, Berl. chem. Ges. 3, 225.

lidin krystallisirt in schönen weissen Nadeln. Das Platindoppelsalz ist ein hellgelber krystallinischer Niederschlag.

Dibromxylidin[1]), $\left.\begin{matrix}C_8H_7Br_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt aus Alkohol in glatten Nadeln. Es ist selbst in siedendem Wasser wenig löslich. Das salzsaure Salz wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. Zur Darstellung des Dibromxylidins wird Acetodibromxylidid, welches sich leicht aus der Acetylverbindung durch Schütteln mit der berechneten Menge Bromwasser bildet, durch Natronlauge zerlegt.

Dimethylxylidin[2]), $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}N$, ist eine bei 203⁰ siedende Flüssigkeit, welche sich leicht mit Jodmethyl zu dem Jodür einer Ammoniumbase vereinigt. Die Darstellung des Dimethylxylidins erfolgt auf dem bekannten Wege durch Einwirkung von Jodmethyl auf Xylidin und Zersetzen des gebildeten jodwasserstoffsauren Salzes mit Alkalien.

Ein isomeres, von Hofmann[3]) durch Erhitzen von Trimethylphenylammoniumjodid dargestelltes Dimethylxylidin, siedet bei 196⁰ und verbindet sich schwer mit Jodmethyl.

Trichloräthylidendixylidin[4]), $\left.\begin{matrix}(C_8H_9)_2\\(CHCCl_3)_2''\end{matrix}\right\}N_2$, entsteht durch Einwirkung von Chloral auf Xylidin (Siedepunkt 212 bis 216⁰) und krystallisirt in feinen Nadeln, welche bei 95 bis 99⁰ schmelzen. Wahrscheinlich ist die Verbindung ein Gemenge von zwei Isomeren.

Aethylamidobenzol.

Zusammensetzung: $C_8H_{11}N = \left.\begin{matrix}C_6H_4C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N$ oder $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\NH_2\end{matrix}\right.$.

Es sind zwei Amidoverbindungen des Aethylbenzols[5]) dargestellt worden, und zwar durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf die beiden beim Nitriren des Aethylbenzols entstehenden Nitroverbindungen.

α-Aethylamidobenzol[5]) entsteht durch Reduction des bei 245⁰ siedenden Nitroäthylbenzols und bildet eine wasserklare helle Flüssigkeit, welche sich an der Luft rasch bräunt. Es siedet bei 213 bis 214⁰ und hat bei 22⁰ ein specif. Gew. = 0,975.

Das salpetersaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_4C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NNO_3$, bildet feine weisse Krystallnadeln, welche in warmem Wasser leicht löslich sind.

---

[1]) Genz, Berl. chem. Ges. 3, 225. [2]) Hofmann, Berl. chem. Ges. 5, 714. [3]) Berl. chem. Ges. 5, 712. [4]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. 173, 283. [5]) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 156, 206. Hofmann u. Martius, Zeitschr. f. Chem., n. F., 1869, 693. Berl. chem. Ges. 2, 411.

Eine mit dem α-Amidoäthylbenzol [1]) identische Verbindung ist von Hofmann durch Erhitzen von salzsaurem Aethylanilin auf 300 bis 330° während 12 bis 18 Stunden dargestellt worden.

β-Amidoäthylbenzol wird durch Reduction des bei 227 bis 228° siedenden Nitroäthylbenzols erhalten. Es ist ebenfalls flüssig, färbt sich an der Luft und siedet bei 210 bis 211°. Sein specif. Gew. ist bei 22° = 0,983. Das salpetersaure Salz bildet flache unregelmässige, sechsseitige, weisse Krystalle, welche in heissem Wasser sehr leicht löslich sind.

Amine der Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}.

Von den isomeren Kohlenwasserstoffen C_9H_{12} sind das Cumol der Cuminsäure (Propylbenzol, $C_6H_5C_3H_7$) und die beiden bis jetzt bekannten Trimethylbenzole, das Mesitylen und Pseudocumol, $C_6H_3(CH_3)_3$, in die Amidoverbindungen übergeführt worden. Die am längsten bekannte Base ist das Cumidin, welches Nicholson bereits im Jahre 1847 dargestellt hat. Das Amidomesitylen wurde zuerst von Fittig erhalten. Derselbe hat ebenfalls in Gemeinschaft mit Laubinger, die Identität des von Schaper aus dem Pseudocumol des Steinkohlentheers dargestellten Amidopseudocumols mit der aus reinem Pseudocumol erhaltenen Base nachgewiesen.

Ausserdem ist in dem Gemenge von Basen, welche bei höherer Temperatur aus salzsaurem Anilin und Methylalkohol entstehen, ein Abkömmling des Cumidins, das Dimethylcumidin, $\left.\begin{matrix}C_9H_{11}\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}N$, aufgefunden worden.

Mesidin, Amidomesitylen [2]).

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_9H_{11}\\H_2\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_6H_2(CH_3)_3\\H_2\end{matrix}\right\}N$ oder $C_6H_2\left\{\begin{matrix}(CH_3)_3\\NH_2\end{matrix}\right.$.

Dasselbe bildet eine wasserhelle Flüssigkeit, welche bei — 15° noch nicht erstarrt und bei 229 bis 230° siedet. Es hat beinahe dasselbe specifische Gewicht wie Wasser, ist wenig löslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol.

Das Mesidin entsteht durch Einwirkung von reducirenden Substanzen auf Nitromesitylen und wird ausserdem durch Erhitzen von Trimethylphenylammoniumjodid bei hoher Temperatur (dem Schmelzpunkt des Bleis) durch moleculare Umlagerung gebildet:

---

[1]) Hofmann, Berl. chem. Ges. 7, 526.

[2]) Fittig u. Storer, Ann. Chem. Pharm. 147, 1. Ladenburg, Berl. chem. Ges. 7, 1135. Biedermann u. Ledoux, Berl. chem. Ges. 8, 57. Hofmann, Berl. chem. Ges. 8, 61. Ladenburg, Ann. Chem. Pharm. 179, 163.

Digitized by Google

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r}C_6H_5\\(CH_3)_3\end{array}\right\}NJ}_{\text{Trimethylphenyl-ammoniumjodid}} = \underbrace{\left.\begin{array}{r}C_6H_2(CH_3)_3\\H_3\end{array}\right\}NJ}_{\text{Jodwasserstoffsaures Mesidin.}}$$

Zu seiner Darstellung wird am besten Nitromesitylen mit Zinn und Salzsäure reducirt. Zur völligen Entfernung des Zinns wird das Reductionsproduct so lange eingedampft, bis alle überschüssige Salzsäure verjagt ist, darauf die wässerige Lösung des Rückstandes mit Schwefelwasserstoff behandelt und nach der Entfernung des Schwefelzinns die freie Base durch Ammoniak gefällt. Die Salze krystalliren gut.

Das salzsaure Amidomesitylen, $\left.\begin{array}{r}C_9H_{11}\\H_3\end{array}\right\}NCl$, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung in grossen, sehr schön ausgebildeten, farblosen und durchsichtigen Säulen. Salzsaures Amidomesitylen-Chlorzinn, $\left(\left.\begin{array}{r}C_9H_{11}\\H_3\end{array}\right\}NCl\right)_2 SnCl_2$, bildet farblose, nadelförmige, ziemlich schwer lösliche Krystalle, welche durch reines Wasser zersetzt werden, sich aber aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiren lassen. Oxalsaures Amidomesitylen, $\left(\left.\begin{array}{r}C_9H_{11}\\H_3\end{array}\right\}N\right)_2 O_2C_2O_2$, entsteht durch doppelte Zersetzung aus salzsaurem Amidomesitylen und oxalsaurem Ammoniak; es bildet farblose, glänzende Krystallblättchen. Durch Auflösen in Wasser wird es zersetzt.

Beim Erhitzen von Mesidin mit Anilin und Quecksilberchlorid entsteht ein prachtvoll rother Farbstoff.

Derivate des Amidomesitylens.

Nitromesidin, Nitroamidomesitylen[1]): $\left.\begin{array}{r}C_9H_{10}NO_2\\H_2\end{array}\right\}N$, bildet grosse, dicke, glänzende, goldgelbe Prismen, welche bei 72 bis 73° schmelzen und sich bei 100° ohne Zersetzung verflüchtigen. Die Base ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie entsteht durch längere Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dinitromesitylen in Ammoniak haltiger alkoholischer Lösung, eine Reaction, welche mehrere Tage in Anspruch nimmt, und kann ausserdem durch Zersetzung von Nitroacetmesidid mit Salzsäure dargestellt werden.

Das Nitromesidin liefert mit Säuren Salze, welche sauer reagiren und meist schon durch Wasser zersetzt werden. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{array}{r}C_9H_{10}NO_2\\H_3\end{array}\right\}NCl$, krystallisirt in farblosen Nadeln und giebt mit Platin-

---

[1]) Maule, Ann. Chem. Pharm. 71, 137. Ladenburg, Berl. chem. Ges. 7, 1134. Ann. Chem. Pharm. 179, 163. Biedermann u. Ledoux, Berl. chem. Ges. 8, 58.

Digitized by Google

chlorid ein in gelben Krystallschuppen anschiessendes Platindoppelsalz. Das schwefelsaure Salz bildet seideglänzende Krystalle, welche durch Wasser leicht zersetzt werden. Das phosphorsaure Salz krystallisirt in orangegelben Blättern.

Dinitromesidin, Dinitroamidomesitylen [1]), $\left.\begin{matrix} C_9H_9(NO_2)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt aus Alkohol in schwefelgelben, gut ausgebildeten, kurzen Prismen, welche bei 193 bis 194° schmelzen und unzersetzt flüchtig sind. Die Verbindung ist in Wasser, selbst siedendem, so gut wie unlöslich, in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich, weniger in kaltem. Sie besitzt nur ganz schwach basische Eigenschaften.

Das Dinitroamidomesitylen entsteht neben dem Nitrodiamidomesitylen durch Behandlung von Trinitromesitylen mit alkoholischem Schwefelammonium und kann von dem Nitrodiamidomesitylen durch Digeriren mit verdünnter Salzsäure, in welcher es unlöslich ist, getrennt werden.

Dimethylmesidin, Dimethylamidomesitylen [2]),

$$\left.\begin{matrix} C_6H_2(CH_3)_3 \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf Amidomesitylen, welches bei hoher Temperatur aus Trimethylphenylammoniumjodid erhalten war, hat Hofmann das Dimethylamidomesitylen dargestellt. Dasselbe ist eine Flüssigkeit, welche bei 213 bis 214° siedet und bei — 10 noch nicht fest wird. Das Volumgewicht ist = 0,9076. Die Base bildet sehr leicht lösliche Salze und liefert ein schön krystallisirendes Platindoppelsalz. Sie ist merkwürdigerweise nicht mehr im Stande, Jodmethyl aufzunehmen und unterscheidet sich dadurch von dem mit ihr isomeren Dimethylcumidin [3]) (S. 245), welches in den hoch siedenden Producten des fabrikmässig dargestellten Dimethylanilins enthalten ist.

Paracumidin, Amidopseudocumol [4]).

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_9H_{11} \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} C_6H_2(CH_3)_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$ oder $C_6H_2\left\{\begin{matrix} (CH_3)_3 \\ NH_2 \end{matrix}\right.$

Dasselbe krystallisirt aus heisser wässeriger Lösung in langen seideglänzenden Nadeln, welche bei 62° schmelzen. Die Base ist ebenfalls leicht löslich in Alkohol. Zu ihrer Darstellung wird Nitropseudocumol (Schmelzpunkt 71°) mit Zinn und Salzsäure reducirt, das entstehende Zinndoppelsalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt und aus der salzsauren Verbindung die Base

---

1) Fittig, Ann. Chem. Pharm. **141**, 138. 2) Hofmann, Berl. chem. Ges. **5**, 718. 3) Hofmann u. Martius, Berl. chem. Ges. **4**, 742. 4) Schaper, Zeitschr. f. Chem., n. F., **3**, 12. Fittig u. Laubinger, Ann. Chem. Pharm. **151**, 260.

Digitized by Google

durch Ammoniak gefällt. Das salzsaure Cumidin bildet lange prismatische Krystalle. Das schwefelsaure und oxalsaure Salz krystallisiren in Nadeln.

Nitroamidopseudocumol[1]), $\left.\begin{matrix} C_9H_{10}NO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt aus siedendem Wasser und aus Alkohol in prachtvollen, goldgelben, glänzenden Nadeln, welche bei 137° schmelzen. Die Verbindung ist in siedendem Wasser ziemlich schwierig löslich, in kaltem fast unlöslich, in Alkohol leicht löslich. Sie lässt sich unzersetzt sublimiren. Die Base entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Lösung von Trinitropseudocumol in ammoniakalischem Alkohol neben geringen Mengen einer anderen Base, welche wahrscheinlich Dinitroamidopseudocumol ist. Voraussichtlich erfolgt ihre Bildung in der Weise, dass zunächst Nitrodiamidopseudocumol entsteht, aus welchem dann die eine Amidogruppe mit einem Atom Wasserstoff als Ammoniak austritt, eine Reaction, welche ganz analog der Seite 158 beschriebenen Entstehungsweise des Phenylendiamins aus Dinitroanilin ist. Die Salze des Nitroamidopseudocumols krystallisiren gut. Das chlorwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_9H_{10}NO_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl$, bildet fast farblose quadratische Tafeln, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Das schwefelsaure Salz,

$$\left(\left.\begin{matrix} C_9H_{10}NO_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\right)_2 O_2SO_2 + H_2O,$$

krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, stark glänzenden Blättchen, welche in kaltem Wasser sehr wenig und auch in heissem ziemlich schwer löslich sind. Das schwefelsaure Salz ist weniger löslich als das salzsaure, so dass in der kalt gesättigten Lösung des letzteren durch verdünnte Schwefelsäure ein Niederschlag entsteht.

Cumidin, Amidocumol, Amidopropylbenzol.

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_9H_{11} \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} C_6H_4C_3H_7 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$ oder $C_6H_4 \left\{\begin{matrix} C_3H_7 \\ NH_2 \end{matrix}\right.$.

Das Cumidin wurde von Nicholson[2]) dargestellt. Es ist ein blassgelbes, stark lichtbrechendes Oel von eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack. Dasselbe erstarrt in einer Kältemischung zu weissen Krystalltafeln und scheint in ganz reinem Zustande auch bei gewöhnlicher Temperatur, ein fester Körper zu sein. Es siedet unzersetzt bei 225° (761,1 Mm Dr.). Das specif. Gew. ist 0,9526. Die Base ist

---

[1]) Fittig u. Laubinger, Ann. Chem. Pharm. 151, 260. [2]) Nicholson, Ann. Chem. Pharm. 65, 58.

Digitized by Google

löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und fetten Oelen. Wasser löst geringe Mengen. Sie verdampft, wenn auch langsam, bei gewöhnlicher Temperatur.

Zur Darstellung des Cumidins wird Nitrocumol mit alkoholischem Schwefelammonium reducirt, die Base in das oxalsaure Salz übergeführt, dieses durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt und mit Kali zersetzt. Das Cumidin verhält sich in seinen Umsetzungen dem Anilin ähnlich. Mit Brom entsteht ein Substitutionsproduct, wahrscheinlich Tribromcumidin. Durch Einleiten von Cyan [1]) in eine alkoholische Lösung von Cumidin entstehen lange Nadeln von Cyancumidin, welches mit Chlorwasserstoffsäure ein schwer lösliches Salz bildet.

Die Salze des Cumidins sind krystallinisch, löslich in Wasser und noch leichter löslich in Alkohol.

Das salzsaure Cumidin, $\left.\begin{matrix}C_9H_{11}\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in grossen, wohl ausgebildeten, farblosen und geruchlosen Prismen, welche an feuchter Luft röthlich werden. Das salzsaure Cumidin-Platinchlorid bildet gelbe Nadeln. Das salpetersaure Salz krystallisirt in langen Nadeln. Das schwefelsaure Cumidin ist ebenfalls krystallinisch.

Nitrocumidin [2]) entsteht durch Behandlung von Dinitrocumol mit Schwefelammonium und bildet gelbe, unter 100° schmelzende Schuppen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Brom entsteht ein krystallisirendes Substitutionsproduct, welches keine basischen Eigenschaften besitzt, während das Nitrocumidin gut krystallisirende Salze bildet.

Dimethylcumidin [3]), $\left.\begin{matrix}C_6H_2(CH_3)_3\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}N$.

Dasselbe ist in dem Gemenge von Basen enthalten, welche durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Methylalkohol bei hoher Temperatur entstehen. Es wurde in den zwischen 225 bis 230° und 240 bis 245° siedenden Antheilen dieser Basen aufgefunden. Mit Jodmethyl entsteht Cumyltrimethylammoniumjodid, $\left.\begin{matrix}C_6H_2(CH_3)_3\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}NJ$.

---

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **66**, 145. [2]) Cahours, Jahresber. 1847, 665. [3]) Hofmann u. Martius, Berl. chem. Ges. **4**, 747.

Digitized by Google

Amine der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}, welche mehr als 9 Atome Kohlenstoff enthalten.

Ueber die Ammoniakderivate dieser Kohlenwasserstoffe liegen nur sehr wenige Angaben vor.

Cymidin, Amidocymol, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{13}\\H_2\end{matrix}\right\}N$.

Eine Amidoverbindung des Cymols, $C_{10}H_{14}$, wurde bereits im Jahre 1856 von Barlow[1]) als geruchlose, gelbe Flüssigkeit durch Reduction des Nitrocymols dargestellt und als Cymidin beschrieben. Diese Verbindung ist jedoch nicht als ein einheitliches Product anzusehen, da nach neueren Versuchen das dazu verwandte Nitrocymol aus zwei isomeren Körpern[2]) besteht.

Amidoamylbenzol[3]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4(C_5H_{11})\\H_2\end{matrix}\right\}N$.

Dasselbe entsteht durch zweistündiges Erhitzen von salzsaurem Amylphenylamin auf 300 bis 340° und bildet ein zwischen 260 bis 265° siedendes Oel. Das schwefelsaure und salzsaure Salz sind krystallinisch. Das Platindoppelsalz ist ebenfalls eine gut krystallisirende Verbindung. Das Amidoamylbenzol kann 3 Mol. Methyl aufnehmen und bildet ein gut krystallisirendes Jodid, $\left.\begin{matrix}C_6H_4(C_5H_{11})\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}NJ$.

Dimethylcymidin[4]), $\left.\begin{matrix}C_6H(CH_3)_4\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}N$.

Die Base findet sich unter den Reactionsproducten, welche bei hoher Temperatur aus Methylalkohol und salzsaurem Anilin entstehen und ist in den bei 255 bis 260° und bei 270 bis 275° siedenden Antheilen enthalten. Mit Jodmethyl entsteht eine Ammoniumbase, $\left.\begin{matrix}C_6H(CH_3)_4\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}NJ$.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **98**, 245. [2]) Landolph, Berl. chem. Ges. **6**, 936. [3]) Hofmann, Berl. chem. Ges. **7**, 529. [4]) Hofmann und Martius, Berl. chem. Ges. **4**, 747.

Digitized by Google

Diamine.

Phenylendiamine und Homologe.

Die aromatischen Diamine sind zweisäurige Basen; sie verbinden sich mit zwei Aequivalenten Säure zu Salzen.

In dem Kohlenwasserstoffradical können, wie in den Monaminen, die Wasserstoffatome durch andere Elemente oder Radicale ersetzt werden, indem Substitutionsproducte der Diamine entstehen. Zu ihrer Darstellung bieten sich dieselben Wege, welche zur Ueberführung der Monamine in Substitutionsproducte dienen. Durch Eintritt von negativen Elementen oder Radicalen wird der basische Charakter der Diamine verändert, indem sie aus zweisäurigen Basen in einsäurige übergehen. Mit salpetrigsaurem Aethyläther werden einzelne der substituirten Diamine in analoger Weise wie die Monamine unter Elimination der Amidogruppe und Substitution derselben durch Wasserstoff zersetzt.

Die vom Ammoniak stammenden Wasserstoffatome der Diamine können durch Alkoholradicale und Säureradicale ersetzt werden, und zwar sind die vier Wasserstoffatome [1]) der Diamine sämmtlich durch die ersteren zu substituiren, indem Ammoniakbasen entstehen, welche ihrerseits die Fähigkeit besitzen, zwei weitere Alkoholradicale aufzunehmen und Diammoniumbasen zu bilden. Derartige Abkömmlinge entstehen nicht nur analog den secundären und tertiären Monaminen durch Einwirkung von Halogenverbindungen der Alkoholradicale auf die Diamine selbst, sondern es können auch einzelne derselben durch Reduction der Nitro- oder Nitrosoverbindungen der tertiären Monamine erhalten werden, z. B. das Dimethylphenylendiamin [2]), welches durch Reduction von Nitrosodimethylanilin entsteht:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO) \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Nitrosodimethylanilin}} + 4\,H = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ (CH_3)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Dimethylphenylendiamin.}} + H_2O.$$

Es sind bis jetzt nur methylhaltige Diamine dargestellt worden.

Von Diaminen, in welchen die Wasserstoffatome der Amidogruppe durch zweiwerthige Kohlenwasserstoffradicale ersetzt sind, existiren bis

---

[1]) Hofmann, Jahresber. f. Chem. 1863, 422. [2]) Schraube, Berl. chem. Ges. 8, 619.

Digitized by Google

jetzt nur einige wenige. Besser untersucht sind die Diaminderivate [1]) mit dreiatomigen Kohlenwasserstoffradicalen, welche sich den (S. 205 u. folg.) beschriebenen Anilinderivaten anschliessen, jedoch auch auf anderen Wegen dargestellt werden. Dieselben entstehen zunächst durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf gewisse Nitroverbindungen der Anilide, Toluidide etc., also der Nitromonamine, in welchen ein Atom Ammoniakwasserstoff durch ein Säureradical ersetzt ist, und zwar in der Weise, dass durch das Reductionsmittel sowohl der Sauerstoff des Säureradicals als auch der Nitrogruppe in Form von Wasser eliminirt wird, z. B.:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Nitroacetanilid}} + 6H = \underbrace{\left.\begin{matrix} (C_6H_4)'' \\ (C_2H_3)''' \\ H \end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Aethenylphenylendiamin.}} + 3H_2O$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO_2) \\ C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Nitrobenzanilid}} + 6H = \underbrace{\left.\begin{matrix} (C_6H_4)'' \\ (C_7H_5)''' \\ H \end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Benzenylphenylendiamin.}} + 3H_2O$$

Nach den bis jetzt vorliegenden Versuchen liefern nur die Orthonitroderivate der Monamine diese Verbindungen, während aus Meta- und Paranitroverbindungen durch nascirenden Wasserstoff Diamine gebildet werden, in denen ein Atom Wasserstoff durch ein Säureradical ersetzt ist.

Eine zweite [2]) Bildungsweise dieser Verbindungen beruht darauf, dass gewisse Diamine bei längerem Kochen mit wasserfreier Essigsäure unter Austritt von 2 Mol. Wasser zersetzt werden, z. B.:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Orthophenylendiamin}} + \underbrace{CH_3COOH}_{\text{Essigsäure}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Aethenylphenylendiamin.}} + 2H_2O$$

Es ist bemerkenswerth, dass auch dieser Reaction nur die sogenannten Orthoverbindungen unterliegen.

Durch Einwirkung [3]) von salpetriger Säure auf Diamine entstehen Stickstoffverbindungen, welche sich an die Azo- und Diazoverbindungen

---

[1]) Hobrecker, Berl. chem. Ges, 5, 920. Hübner u. Retschy, Berl. chem. Ges. 6, 1128. Stöver, ibid. 7, 463 u. 1314. Rudolph, ibid. 8, 471. Chichester, A. Bell, ibid. 7, 497 u. 1504. Mac Hugh, ibid. 7, 1266.

[2]) Ladenburg, Berl. chem. Ges. 8, 677.

[3]) Ladenburg, Berl. chem. Ges. 9, 219.

Digitized by Google

anschliessen und daher bei diesen genauer beschrieben werden. Die durch salpetrige Säure entstehenden Producte sind verschieden, je nachdem das Diamin eine Ortho-, Para- oder Metaverbindung ist, und soll die Bildungsweise und Zusammensetzung derselben bei der Beschreibung derjenigen Diamine, aus welchen sie entstehen, kurz angeführt werden.

Phenylendiamin, Diamidobenzol.

Zusammensetzung: $C_6H_8N_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_4\end{matrix}\right\} N_2$ oder $C_6H_4 \left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.$

Das Phenylendiamin ist in drei isomeren Modificationen bekannt, welche den drei isomeren Dinitrobenzolen und Nitroanilinen entsprechen. Die am längsten bekannte Base ist das Metaphenylendiamin (α-Phenylendiamin). Sie wurde bereits im Jahre 1844 von Zinin durch lang anhaltende Behandlung des Metadinitrobenzols (Schmelzpunkt 72°) mit Schwefelammonium, wenn auch nicht in ganz reinem Zustande, dargestellt und von ihm als Semibenzidam, später von Gerhardt als Azophenylamin beschrieben. Hofmann stellte dann 1861 durch Reduction des Dinitrobenzols mit Eisen und Essigsäure die Verbindung zuerst in reinem Zustande dar. Das Paraphenylendiamin wurde ebenfalls zuerst von Hofmann durch Reduction von Paranitroanilin mit Eisen und Essigsäure erhalten und zum Unterschied von der Metaverbindung (α-Phenylendiamin) β-Phenylendiamin genannt. Griess lehrte endlich in neuester Zeit die dritte Modification, das Orthophenylendiamin kennen.

Nach Gauhe [1]) entsteht auch durch Reduction von Dinitrophenol mit Jodphosphor das jodwasserstoffsaure Salz eines Phenylendiamins, welches jedoch nicht in freiem Zustande darstellbar ist.

Orthophenylendiamin.

Die Base krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, in der Regel etwas röthlich gefärbten, rechtwinkelig vierseitigen Täfelchen oder Blättchen, welche bei 99° schmelzen (bei 102° Hübner, bei 202 bis 203° Hübner und Retschy) und deren Siedepunkt bei 252° liegt. Die Verbindung ist schon in der Kälte sehr leicht löslich in Wasser. Das Orthophenylendiamin wurde zuerst von Griess durch trockne Destillation der β- und γ-Diamidobenzoesäure [2]) dargestellt. Es entsteht ausserdem durch Reduction von Orthodinitrobenzol [3]) oder Orthonitroanilin [4]) mit Zinn und

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **147**, 66. [2]) Griess, Journ. pr. Chem., n. F. **3**, 143. Berl. Ber. **5**, 202. [3]) Rinne u. Zinke, Berl. chem. Ges. **7**, 1372. [4]) Zinke u. Sintenis, Berl. chem. Ges. **6**, 123.

Digitized by Google

Salzsäure und durch Behandlung von Bromnitroanilin[1]) (Schmelzpunkt 110°) mit Natriumamalgam, welches in grossem Ueberschuss (dem Dreifachen der theoretisch erforderlichen Menge) angewandt werden muss.

Wird das Orthophenylendiamin in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid behandelt, so entsteht das chlorwasserstoffsaure Salz einer neuen basischen Verbindung in rubinrothen Nadeln, welche durch Zersetzung mit Ammoniak die freie Base in hochgelben mikroskopischen Nadeln liefert. Dieselbe hat nach Griess die Formel $C_{12}H_{10}N_4$ und entsteht nach folgender Gleichung:

$$2\,(C_6H_8N_2) + O_3 = C_{12}H_{10}N_4 + 3\,H_2O.$$

Durch Einwirkung[2]) von salpetriger Säure auf Orthophenylendiamin entsteht eine gut krystallisirende Substanz, welche bei 98,5° schmilzt und welcher die Formel $C_6H_5N_3$ zukommt:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2 + NO_2H = C_6H_5N_3 + 2\,H_2O.$$

Durch Einwirkung von trocknem[3]) Jodcyan auf Orthophenylendiamin bildet sich eine in langen gelben Nadeln krystallisirende basische Verbindung, welche die Zusammensetzung $C_{13}H_{12}N_4$ hat. Dieselbe liefert mit Säuren gut krystallisirende Salze, welche eine violette bis dunkelblaue Farbe besitzen.

Wird Orthophenylendiamin mit Oxydationsmitteln behandelt, so entsteht kein Chinon.

Die Salze des Orthophenylendiamins krystallisiren gut. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2Cl_2$, bildet grosse strahlenförmig vereinigte Krystalle oder kleine Nadeln. Das salzsaure Platindoppelsalz,

$$\left(\begin{matrix} C_6H_4 \\ H_6 \end{matrix}\right)\Big\} N_2Cl_2 \,.\, PtCl_4,$$

wird beim Vermischen der beiden Lösungen in braunrothen Nädelchen erhalten. Das schwefelsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2O_2SO_2 + 1^1/_2\,H_2O$, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, welche sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser lösen.

Bromorthophenylendiamin[4]), $\left.\begin{matrix} C_6H_3Br \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$, entsteht durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Bromnitroanilin und bildet feine Nadeln, welche bei 63° schmelzen. Die Base ist einsäurig. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_6H_3Br \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2HCl$, bildet farblose Nadeln. Das

---

[1]) V. Meyer u. Wurster, Berl. chem. Ges. 5, 635. Hübner u. Retschy, Berl. chem. Ges. 6, 796. [2]) Ladenburg, Berl. chem. Ges. 9, 222. [3]) Hübner u. Frerichs, Berl. chem. Ges. 9, 776. [4]) Hübner und Retschy, Berl. chem. Ges. 6, 796. Remmers, Berl. chem. Ges. 7, 347.

Digitized by Google

schwefelsaure Salz, $\left(\begin{matrix}C_6H_3Br \\ H_4\end{matrix}\right\} N_2\Big) H_2O_2SO_2$, krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen. Durch längere Einwirkung von nascirendem Wasserstoff geht das Bromorthophenylendiamin in Orthophenylendiamin über.

Aethenylorthophenylendiamin[1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4 \\ C_2H_3 \\ H\end{matrix}\right\} N_2$, entsteht durch Behandlung von Orthonitroacetanilid mit Zinn und Salzsäure. Die Base bildet lange glänzende Nadeln, welche in Aether zerfliesslich, in Alkohol und Wasser leicht löslich sind. Sie schmilzt bei 170°. Das chlorwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_4 \\ C_2H_3 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2Cl$, bildet in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln und giebt mit Platinchlorid eine in orangefarbenen Nadeln krystallisirende Doppelverbindung, welche in Wasser schwer löslich ist. Das schwefelsaure Salz bildet farblose, in Wasser zerfliessliche Nadeln. Das salpetersaure Salz ist in Wasser weniger löslich als die schwefelsaure Verbindung und krystallisirt in derben, glänzenden Nadeln von schwach gelber Farbe.

Aethenylbromorthophenylendiamin[2]), $\left.\begin{matrix}C_6H_3Br \\ C_2H_3 \\ H\end{matrix}\right\} N_2$, krystallisirt aus heissem Wasser in Blättchen. Durch Ammoniak aus der Lösung seines salzsauren Salzes abgeschieden, bildet es undeutliche Nadeln. Es schmilzt bei 206°, ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich dagegen in kochendem und in Alkalien. Die Verbindung entsteht durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Bromnitroacetanilid (Schmelzpunkt 102°), wie folgende Gleichung zeigt:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_3BrNO_2 \\ C_2H_3O \\ H\end{matrix}\right\} N + 6H = \left.\begin{matrix}(C_6H_3Br)'' \\ (C_2H_3)''' \\ H\end{matrix}\right\} N_2 + 3H_2O.$$

Das chlorwasserstoffsaure Salz ist leicht löslich in Wasser und Salzsäure. Es krystallisirt beim langsamen Verdunsten in derben Nadeln von röthlicher Farbe. Das Platindoppelsalz bildet schwer zersetzliche röthliche Nadeln, welche in Wasser leicht, in Alkohol und besonders Aether schwer löslich sind. Das salpetersaure Salz krystallisirt in schwer löslichen, farblosen, sternförmig gruppirten Nadeln.

---

1) Hübner und Rudolph, Berl. chem. Ges. 8, 471. 2) Remmers, Berl. chem. Ges. 7, 347.

Digitized by Google

Benzenylorthophenylendiamin, Anhydrobenzoylorthophenylendiamin[1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_7H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N_2$, krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in glänzenden, durchsichtigen, rhombischen Tafeln, welche über 240° schmelzen. Die Verbindung ist fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Alkohol. Zu ihrer Darstellung wird Orthonitrobenzanilid (Schmelzpunkt 94 bis 95°) mit Zinn und Salzsäure reducirt. Die Salze krystallisiren gut. Das salzsaure Salz, $C_{13}H_{10}N_2HCl$, bildet feine Nadeln, das Platindoppelsalz gelbe Nädelchen. Das salpetersaure Salz, $C_{13}H_{10}N_2.HNO_3$, krystallisirt in durchsichtigen, farblosen Nadeln, ebenso das schwefelsaure Salz,

$$(C_{13}H_{10}N_2)_2H_2SO_4.$$

Beim Erhitzen der Base mit Benzoylchlorür auf 200° konnte keine Benzoylverbindung erhalten werden. Durch Behandlung der freien Base mit Salpetersäure entsteht eine Nitroverbindung, $C_{13}H_9(NO_2)N_2$, welche durch Zinn und Salzsäure in eine Amidoverbindung $C_{13}H_9(NH_2)N_2$, übergeführt werden kann. Letztere ist eine zweisäurige Base und liefert gut krystallisirende Salze.

Wird das Benzenylorthophenylendiamin[2]) mit überschüssigem Jodamyl drei Stunden auf 180° erhitzt, so bleibt beim Behandeln des Röhreninhalts mit Wasser eine noch nicht untersuchte Base zurück, während sich das jodwasserstoffsaure Salz des Amylbenzenylorthophenylendiamins auflöst, welches nach folgender Gleichung entstanden ist:

$$\left.\begin{matrix} (C_6H_4)'' \\ (C_7H_5)''' \\ H \end{matrix}\right\} N_2 + JC_5H_{11} = \left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_7H_5 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right\} N_2JH.$$

Aus dem Salz wird durch Fällung mit kohlensaurem Natron die freie Base erhalten, welche aus Alkohol in mikroskopischen rhombischen Tafeln krystallisirt. Sie schmilzt bei 270°. Sie ist einsäurig und bildet gut krystallisirende Salze. Das jodwasserstoffsaure Salz bildet lange hellgelbe, in Wasser ziemlich lösliche Nadeln von ungemein bitterem Geschmack. Das chlorwasserstoffsaure und salpetersaure Salz krystallisiren in langen, in Wasser leicht löslichen Nadeln, während das schwefelsaure Salz schwer lösliche Nadeln bildet.

Das Aethylbenzenyldiphenylendiamin entsteht auf dieselbe Weise, wie die Amylverbindung. Das salzsaure und basisch schwefelsaure Salz bilden ebenfalls lange farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

---

[1]) Hübner u. Retschy, Berl. chem. Ges. 6, 789 u. 1128. Stöver, Berl. chem. Ges. 7, 463 u. 1314. [2]) Sennewald, Berl. chem. Ges. 9, 775.

Digitized by Google

Paraphenylendiamin (β-Phenylendiamin).

Dasselbe [1]) bildet Krystalle, welche bei 140° schmelzen (nach Biedermann und Ledoux bei 147°) und bei 267° sieden. Die Verbindung entsteht durch trockene Destillation von α-Diamidobenzoesäure, durch Reduction von Paradinitrobenzol [2]), von Paranitroanilin oder von α-Dinitroanilin, in letzterem Falle unter Abspaltung von Ammoniak. Sie bildet sich ferner durch anhaltende Einwirkung von Schwefelammonium auf Dinitroazobenzol [3]), indem zuerst Diphenin entsteht, welches durch Aufnahme von Wasserstoff in zwei Molecüle Phenylendiamin zerfällt, wie folgende Gleichungen zeigen:

$$\underbrace{C_{12}H_6(NO_2)_2N_2}_{\text{Dinitroazobenzol}} + 12\,H = \underbrace{C_{12}H_{10}(NH_2)_2N_2}_{\text{Diphenin.}} + 4\,H_2O$$

$$\underbrace{C_{12}H_{10}(NH_2)_2N_2}_{\text{Diphenin}} + 2\,H = \underbrace{2\left(\begin{matrix}C_6H_4\\H_4\end{matrix}\right\}N_2\Big)}_{\text{Phenylendiamin}}$$

Zur Darstellung des Paraphenylendiamins aus Paranitroanilin [4]) wird letzteres mit Zinn und Salzsäure reducirt. Nach der Entfernung des Zinns wird das salzsaure Salz nicht mit wässrigem Alkali zersetzt, da in diesem Falle die Base in einer sehr leicht veränderlichen Form erhalten wird, sondern das trockne Salz wird mit kohlensaurem Kali gemischt und das Gemenge der trocknen Destillation unterworfen. Man erhält die Substanz gleich in reinem Zustande.

Das Paraphenylendiamin unterscheidet sich von den beiden mit ihm isomeren Verbindungen wesentlich dadurch, dass es beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein leicht Chinon liefert. Wenige Milligramme der Base geben schon ein Sublimat dieses Körpers, welcher nach folgender Gleichung entsteht:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_4\end{matrix}\right\}N_2 + 2\,SO_2(OH)_2 + MnO_2 = C_6H_4O_2 + SO_2(ONH_4)_2 + MnSO_4.$$

Wird Paraphenylendiamin [5]) in trocknem Zustande mit Jodcyan behandelt, so entsteht ebenso, wie aus der Orthoverbindung, ein in gut ausgebildeten gelben Nadeln krystallisirender Körper.

Das chlorwasserstoffsaure, $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2Cl_2$, und das bromwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2Br_2$, bilden in Wasser leicht, in Alkohol we-

---

[1]) Hofmann, Lond. R. Soc. Proc. 12, 639. [2]) Rinne u. Zinke, Berl. chem. Ges. 7, 869. [3]) Lermontoff, Berl. chem. Ges. 5, 321. [4]) Biedermann u. Ledoux, Berl. chem. Ges. 7, 1531. [5]) Hübner u. Frerichs, Berl. chem. Ges. 9, 779.

niger leicht lösliche, in Salzsäure fast unlösliche Prismen, welche sich an der Luft röthen. Das salzsaure Platindoppelsalz,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_6\end{matrix}\right\} N_2Cl_2 \,.\, PtCl_4,$$

bildet in Wasser leicht lösliche, hellgelbe Blättchen, welche leicht zersetzbar sind. Das jodwasserstoffsaure Salz ist schwer löslich und krystallisirt in breiten, glänzenden Blättchen.

Nitroparaphenylendiamin [1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_3NO_2\\H_4\end{matrix}\right\} N_2$, wurde zuerst von Gottlieb dargestellt und bildet dunkelrothe Nadeln, welche bei 195° schmelzen. Es ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Alkalien, wodurch es sich von der Dinitroverbindung unterscheidet. Das Nitroparaphenylendiamin entsteht durch Behandlung von Dinitroanilin mit Schwefelammonium, oder durch gelindes Erwärmen von Mononitrodiacetophenylendiamin, $\left.\begin{matrix}C_6H_3OO_2\\(CHCO)_2\\H_2\end{matrix}\right\} N_2$, mit Natronlauge.

Das Nitrophenylendiamin bildet mit Säuren einsäurige Salze, welche jedoch bereits durch Wasser oder Alkohol zerlegt werden. Es muss daher bei der Darstellung desselben ein Ueberschuss von Säure in der Lösung vorhanden sein. Das chlorwasserstoffsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_3NO_2\\H_4\end{matrix}\right\} N_2HCl,$$

krystallisirt aus concentrirten heissen, viel Salzsäure enthaltenden Lösungen in gelbbraunen Nadeln. Aus sehr verdünnter saurer Lösung erhält man durch langsames Verdunsten grosse Prismen, welche in durchfallendem Licht hell braungrün sind, während einige Flächen das Licht blau reflectiren. Das Salz verliert über Schwefelsäure das Krystallwasser. Das salzsaure Platindoppelsalz ist sehr löslich und zersetzbar und lässt sich durch Abdampfen nicht in fester Form gewinnen. Das salpetersaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_3NO_2\\H_4\end{matrix}\right\} N_2HNO_3$, krystallisirt in bläulich schillernden Blättchen. Das schwefelsaure Salz,

$$\left(\left.\begin{matrix}C_6H_3NO_2\\H_4\end{matrix}\right\} N_2\right)_2 H_2O_2SO_2,$$

bildet grosse fettglänzende, gelbliche Schuppen. Das oxalsaure Salz,

$$\left(\left.\begin{matrix}C_6H_3NO_2\\H_4\end{matrix}\right\} N_2\right)_2 H_2O_2C_2O_2,$$

zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser aus und krystallisirt aus verdünnten Lösungen in braungelben Prismen mit blauem Reflex.

---

[1]) Gottlieb, Ann. Chem. Pharm. 85, 27. Biedermann und Ledoux, Berl. chem. Ges. 7, 1532.

Digitized by Google

Dinitroparaphenylendiamin [1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_2(NO_2)_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$, krystallisirt in schönen rothen Nadeln, welche bei 294° schmelzen. Die Verbindung ist löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. Zu ihrer Darstellung erhitzt man Dinitrodiacetophenylendiamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_2(NO_2)_2 \\ (CH_3CO)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$, mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 150°.

Beim Kochen mit Alkalien, in denen das Dinitrophenylendiamin löslich ist, bildet sich Dinitrodioxybenzol. Mit Säuren entstehen Salze, welche auf ein Molecül Base ein Molecül Säure enthalten.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt am besten.

Metaphenylendiamin (α-Phenylendiamin).

Die Base [2]) bildet in reinem Zustande eine farblose krystallinische Masse, welche bei 63° schmilzt (nach Zinke und Sintenis [3]) bei 61 bis 62°) und an der Luft rasch braun wird. Sie bleibt oft lange flüssig und erstarrt erst nach einiger Zeit. Der Siedepunkt liegt bei 276 bis 277° (Zinke und Sintenis), 287° (Hofmann). Das Metaphenylendiamin entsteht durch Destillation des salzsauren Salzes der gewöhnlichen Diamidobenzoesäure [3]) mit Baryt, durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Metanitroanilin, auf Metadinitrobenzol [4]) (Schmelzpunkt 89,9°) auf Dinitrobrombenzol [4]) (Schmelzpunkt 72°) und auf Dinitrobenzoesäure [5]) (Schmelzpunkt 179°), oder Dinitrobenzoesäure [6]) (Schmelzpunkt 202°), in den letzteren Fällen unter Abspaltung von Kohlensäure, wie die folgende Gleichung zeigt:

$$\underbrace{C_6H_3(NO_2)_2COOH}_{\text{Dinitrobenzoesäure}} + 12\,H = \underbrace{C_6H_4(NH_2)_2}_{\text{Phenylendiamin.}} + CO_2 + 4\,H_2O$$

Die Base wurde ausserdem von Hofmann [7]) in den höher siedenden Anilinölen aufgefunden.

Zu ihrer Darstellung wird Dinitrobenzol mit Eisen und Essigsäure [2]) oder besser mit Zinn und Salzsäure [4]) behandelt. Das auf bekanntem Wege dargestellte salzsaure Metaphenylendiamin wird in concentrirter wässeriger Lösung mit kohlensaurem Natron zersetzt, die Lösung wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und die nach dem Verdunsten desselben zurückbleibende Base durch Destillation gereinigt. Statt das chlorwasserstoffsaure Salz mit kohlensaurem Natron zu zersetzen, empfiehlt sich

[1]) Biedermann u. Ledoux, Berl. chem. Ges. 7, 1531. [2]) Hofmann, Lond. R. Soc. Proc. 12, 639. Jahresber. d. Chem. 1863, 421. [3]) Wurster u. Ambühl, Berl. chem. Ges. 7, 213. [4]) Zinke u. Sintenis, Berl. chem. Ges. 5, 792. Gerdemann, Zeitschr. f. Chem., n. F., 1865, 51. [5]) Wurster, Berl. chem. Ges. 7, 148. [6]) Griess, Berl. chem. Ges. 7, 1223. [7]) Hofmann, Berl. chem. Ges. 7, 812.

Digitized by Google

auch, dasselbe mit Aetzbaryt zusammenzureiben und die auf dem Wasserbade getrocknete, fest gewordene Masse aus Verbrennungsröhren zu destilliren. Die Verbindung wird auf diese Weise sogleich in reinem Zustande erhalten.

Das Metaphenylendiamin liefert beim Behandeln mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure kein Chinon. Bei Einwirkung von salpetriger Säure [1]) entsteht ein brauner Körper, das sogenannte Phenylenbraun (siehe Azoverbindungen), welches die Zusammensetzung $C_{12}H_{13}N_5$ besitzt und sich nach folgender Gleichung bildet:

$$2(C_6H_8N_2) + NO_2H = C_{12}H_{13}N_5 + 2H_2O.$$

Durch Einwirkung von Chlorcyan [2]) auf Phenylendiamin entsteht eine basische Verbindung, wahrscheinlich eine dem Melanilin analoge Phenylenbase. Beim Kochen mit Oxalsäure und Alkohol bildet sich Phenylenoxaminsäure [3]).

Die Salze des Metaphenylendiamins krystallisiren gut.

Das chlorwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2Cl_2$, wird beim Verdunsten der wässerigen Lösung in compacten, concentrisch gehäuften Krystallen erhalten. Das salzsaure Phenylendiamin-Zinnchlorid,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2Cl_2 + SnCl_4,$$

scheidet sich aus der mit concentrirter Salzsäure versetzten wässerigen Lösung in gut ausgebildeten, gelblichen, glänzenden Prismen ab. Das Platindoppelsalz bildet glänzende Nadeln. Das jodwasserstoffsaure Salz ist leicht löslich und schwer krystallisirt zu erhalten. Das schwefelsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_6\end{matrix}\right\}N_2O_2SO_2$, krystallisirt gut und ist in heissem Wasser leicht löslich.

Nitrometaphenylendiamin [2]), $\left.\begin{matrix}C_6H_3NO_2\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$, krystallisirt aus Alkohol in schönen rothgelb gefärbten Prismen, welche bei 161° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen. Dieselben sind löslich in Wasser, lösen sich jedoch leichter in Alkohol und Aether. Das Nitrophenylendiamin entsteht durch gelindes Erwärmen von Nitrodiacetophenylendiamin,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_3NO_2\\(CH_3CO)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2,$$

mit Natronlauge auf dem Wasserbade. Bei längerem und stärkerem Kochen tritt eine Amidogruppe aus, indem Nitroamidophenol gebildet wird.

---

[1]) Hollemann, Zeitschr. f. Chem., n. F., 1865, 557. Griess u. Caro, ibid. 1867, 278. Ladenburg, Berl. chem. Ges. 9, 219. [2]) Barbaglia, Berl. chem. Ges. 7, 1257. [3]) Klusemann, Berl. chem. Ges. 7, 1261.

Digitized by Google

Phenylenderivate von unbestimmter Constitution.

Nitrobromphenylendiamin[1]) (Paranitrobrommetaphenylendiamin), $\left.\begin{matrix}C_6H_2NO_2Br\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$, krystallisirt aus heissem Wasser in prachtvollen, orangerothen, goldglänzenden Nadeln, welche bei 150° noch nicht schmelzen und bei 163° erweichen. Die Verbindung entsteht durch Erhitzen des bei 125,1° schmelzenden Nitrotribrombenzols mit alkoholischem Ammoniak auf 170 bis 180°. Mit salpetrigsaurem Aethyläther liefert sie Paranitrobrombenzol.

Ein mit dem beschriebenen Nitrobromphenylendiamin isomerer Körper[2]) bildet sich durch 12stündiges Erhitzen von Nitrotribrombenzol (Schmelzpunkt 93,5°[2]) mit alkoholischem Ammoniak auf 100 bis 120°. Derselbe krystallisirt aus siedendem Alkohol, in welchem er nur wenig löslich ist, in pyramidalen Nadeln, welche dem pikrinsauren Natron ähnlich sind. Er schmilzt noch nicht bei 156° und liefert mit salpetrigsaurem Aethyläther ebenfalls Paranitrobrombenzol (Schmelzpunkt 125,5°).

Dinitrobromphenylendiamin[3]), $\left.\begin{matrix}C_6H(NO_2)_2Br\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$, bildet kleine chamoisgelbe Blättchen, welche dem Chloranil ähnlich und fast unlöslich in Alkohol sind. Die Verbindung entsteht durch Erhitzen von Dinitrotribrombenzol (Schmelzpunkt 135,5°) mit alkoholischem Ammoniak in geschlossenen Röhren. Durch Salpetrigsäureäthyläther wird sie nicht verändert. Durch alkoholisches Kali entsteht aus derselben in der Kälte das Kaliumsalz eines Dinitrobromamidophenols, $C_6H(NO_2)_2(NH_2)Br.OH$, in der Wärme dasjenige eines Dinitrobromdioxybenzols $C_6H(NO_2)_2(Br)\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$.

Nitrooxyphenylendiamin, Diamidonitrophenol[4]),

$$\left.\begin{matrix}C_6H_2NO_2OH\\H_4\end{matrix}\right\}N_2,$$

wird durch Behandlung von Pikrinsäure mit Schwefelammonium dargestellt. Es krystallisirt in langen, dunkelgelben Nadeln oder schmalen Blättchen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Die Verbindung bildet sowohl mit Säuren, als auch mit Basen Salze. Das schwefelsaure Salz bildet grünlich gefärbte, zarte, vierseitige Blättchen; es ist leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Die Bariumverbindung krystallisirt in rubinrothen Nadeln. Das Silbersalz ist ein rothgelbes Pulver.

---

[1]) Körner, Gaz. ch. it. 4, 423. [2]) Körner, Gaz. ch. it. 4, 414.
[3]) Körner, Gaz. ch. it. 4, 416. [4]) Griess, Ann. Chem. Pharm. 154, 202.

Methylderivate[1]) der Phenylendiamine.

Durch abwechselnde Behandlung mit Jodmethyl und Silberoxyd hat Hofmann aus dem Para- und Metaphenylendiamin Verbindungen dargestellt, welche dem Methyl- und Dimethylanilin sowie dem Trimethylphenylammoniumjodid entsprechen. Durch Einwirkung von Jodmethyl entsteht zunächst eine vierfach methylirte Base, das Tetramethylphenylendiamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ (CH_3)_4 \end{matrix}\right\} N_2$, welches mit Jodmethyl ein schwerlösliches Jodid erzeugt, das Pentamethylphenylendiammoniumjodid, $\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ (CH_3)_5 \end{matrix}\right\} N_2J$. Dieses giebt mit einem Molecül Jodwasserstoff das Pentamethylphenylendiammoniumdijodid, $\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ (CH_3)_5 \\ H \end{matrix}\right\} N_2J_2$ und mit einem Molecül Jodmethyl das Hexamethylphenylendiammoniumdijodid, $\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ (CH_3)_6 \end{matrix}\right\} N_2J_2$, welches in leicht löslichen Blättchen krystallisirt.

Phenylendimethyldiamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ (CH_3)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$, kann, wie bereits (S. 214) angeführt wurde, durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Nitrosodimethylanilin erhalten werden. Die freie Base wird durch Zersetzung der concentrirten wässerigen Lösung des salzsauren Salzes mit kohlensaurem Natron als schmutziggrauer Niederschlag gefällt. Beim Verdunsten ihrer ätherischen Lösung im Vacuum bleibt sie als eine durchsichtige, feste, sehr unbeständige Masse von röthlicher Farbe und krystallinischer Structur zurück. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Das salzsaure Salz bildet farblose, sehr hygroskopische Krystalle. Die Lösung desselben in concentrirter Salzsäure giebt mit Platinchlorid ein sehr beständiges Doppelsalz. Das schwefelsaure und salpetersaure Salz bilden, frisch bereitet, farblose dünne Blättchen, welche in Wasser leicht löslich sind und sich rasch zersetzen.

Triphenylendiamin[2]), $(C_6H_4)_3\} N_2$.

Als Triphenylendiamin wird von Dechend und Wichelhaus der blaue Farbstoff bezeichnet, welcher zuerst von Städler durch Einwirkung von Nitrobenzol auf salzsaures Anilin erhalten war, und welcher ausserdem auf verschiedenen anderen Wegen dargestellt werden kann. Das Triphenylendiamin entsteht zunächst durch Erhitzen eines mit Salz-

---

[1]) Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1863, 422. Lond. R. Soc. Proc. 12, 639.
[2]) E. v. Dechend u. Wichelhaus, Berl. chem. Ges. 8, 1609.

Digitized by Google

säure gesättigten Gemenges von 1 Aeq. Nitrobenzol mit 2 Aeq. Anilin auf 230°; seine Bildung erfolgt unter Abspaltung von Wasser und Ammoniak, wie folgende Gleichung zeigt:

$$2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + C_6H_5NO_2 = (C_6H_4)_3\}N_2 + 2H_2O + NH_3.$$

Ausserdem bildet sich dasselbe durch Erhitzen eines ebenfalls mit Salzsäure gesättigten Gemenges von 1 Aeq. Diphenylamin und 1 Aeq. Nitrobenzol auf 230°, sowie beim Erhitzen von Azodiphenylblau, $C_{18}H_{15}N_3$ (siehe Azoverbindungen), welches ebenfalls mit Salzsäure gesättigt sein muss, auf 215°. Da das Azodiphenylblau durch Erwärmen von gleichen Aequivalenten Azoxybenzol (siehe Azoverbindungen), $C_{12}H_{10}N_2O$, und salzsaurem Anilin dargestellt werden kann, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Bildung des Triphenylendiamins beim Erhitzen von Nitrobenzol mit Anilin nach folgenden Gleichungen stattfindet:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{C_6H_5NO_2}_{\text{Nitrobenzol}} = \underbrace{C_{12}H_{10}N_2O}_{\text{Azoxybenzol.}} + H_2O$$

$$\underbrace{C_{12}H_{10}N_2O}_{\text{Azoxybenzol}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Anilin}} = \underbrace{C_{18}H_{15}N_3}_{\text{Azodiphenylblau.}} + H_2O$$

$$\underbrace{C_{18}H_{15}N_3}_{\text{Azodiphenylblau}} = \underbrace{C_{16}H_{12}N_2}_{\text{Triphenylendiamin.}} + NH_3$$

Das Triphenylendiamin zeigt basische Eigenschaften und verbindet sich mit 1 Aeq. Salzsäure zu einem Salze.

Toluylendiamin, Diamidotoluol.

Zusammensetzung: $C_7H_{10}N_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_3CH_3\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$ oder $C_6H_3CH_3\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.$.

Das Toluylendiamin ist bis jetzt in drei isomeren Modificationen dargestellt, welche den früher beschriebenen Nitrotoluidinen entsprechen.

α-Toluylendiamin (Orthoamidoparatoluidin).

Dasselbe wurde bereits im Jahre 1861 aufgefunden, indem Hofmann [1]) eine bei der Darstellung von Anilinpräparaten als Nebenproduct gewonnene Base als Toluylendiamin erkannte und kurz darauf seine Ent-

[1]) Jahresber. d. Chem. 1861, 512.

Digitized by Google

stehung durch Reduction von Dinitrotoluol mit Essigsäure und Eisenfeile kennen lehrte. Das α-Toluylendiamin krystallisirt aus heissem Wasser in zolllangen Nadeln, welche bei 99° schmelzen und gegen 280° sieden. Es löst sich wenig in kaltem, leicht in siedendem Wasser, in Alkohol und Aether. Zu seiner Darstellung wird am besten Dinitrotoluol [1]) mit Zinn und Salzsäure reducirt und das Product auf dem bekannten Wege gereinigt.

Wird das α-Toluylendiamin [2]) mit Aldehyden auf 100° erhitzt, so entstehen Verbindungen, welche den Producten der Einwirkung von Aldehyden auf Monamine entsprechen. Mit Oenanthol bildet es z. B. Dioenanthyliden-Toluylendiamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_3CH_3 \\ (C_7H_{14})'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$, ein schweres indifferentes Oel.

Das α-Toluylendiamin bildet theilweise gut krystallisirende Salze.

Das salzsaure α-Toluylendiamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_3CH_3 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2Cl_2$, ist in Wasser sehr löslich und krystallisirbar aus concentrirter Salzsäure. Das Platindoppelsalz bildet leicht lösliche goldgelbe Schuppen. Das schwefelsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_6H_3CH_3 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2O_2SO_2 + 2H_2O$, scheidet sich aus der wässerigen Lösung in langen prismatischen, glasglänzenden Krystallen ab, welche sich leicht röthen. Es wird durch Alkohol aus seiner wässerigen Lösung gefällt. 100 Thle. Wasser lösen bei 19,5° 5,58 Thle. Salz.

Nitro-α-toluylendiamin [3]), $\left.\begin{matrix} C_6H_2NO_2CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, entsteht durch Zersetzung von Nitrodiacettoluylendiamin mit Kalilauge oder Salzsäure. Es krystallisirt in gelben, mit prachtvoll violetten Reflex begabten Nadeln, welche bei 154° schmelzen. Es ist ziemlich schwer löslich in heissem Wasser, leichter in heissem Alkohol; es bildet Salze, welche schon durch Wasser zerlegt werden.

β-Toluylendiamin (Metamidoparatoluidin).

Die Base wird durch Destillation in blendend weissen Krystallschuppen erhalten, welche bei 88,5° schmelzen und bei 265° unzersetzt sieden. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, noch leichter in heissem, so dass die heiss gesättigte Lösung beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt. Die wässerige Lösung ist sehr unbeständig und färbt sich schon nach mehreren Stunden an der Luft schwarz. Die ganz trockne Base ist beständiger. Zu ihrer Darstellung wird das durch

[1]) Beilstein, Ann. Chem. Pharm. 130, 242. Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 158, 350. [2]) Schiff, Zeitschr. f. Chem. 1865, 401. [3]) Tiemann, Berl. chem. Ges. 3, 219. Ladenburg, ibid. 8, 1209.

Digitized by Google

Nitriren von Paratoluidin erhaltene Nitroparatoluidin mit Zinn und Salzsäure reducirt und das trockne salzsaure Salz durch Destillation mit Aetzkalk zersetzt. Die Salze dieses Toluylendiamins zersetzen sich an der Luft weit leichter, als diejenigen des α-Toluylendiamins.

Das salzsaure Salz krystallisirt in langen Nadeln, welche in Wasser äusserst leicht löslich sind. Das schwefelsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3CH_3 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2\,O_2SO_2 + 1^1/_2\,H_2O,$$

wird durch Alkohol aus seiner wässerigen Lösung in blendend weissen, perlmutterglänzenden Schuppen gefällt. 100 Thle. Wasser lösen bei 19,5° 9,29 Thle. Salz.

Aethenyl-β-Toluylendiamin [1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_3CH_3 \\ (C_2H_3)''' \\ H \end{matrix}\right\} N_2$, krystallisirt aus Wasser in regelmässig ausgebildeten rhombischen Tafeln, welche bei 203° schmelzen und bei einer über dem Siedepunkt des Quecksilbers liegenden Temperatur unzersetzt flüchtig sind. Die Verbindung ist wenig löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Sie entsteht durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Acetonitroparatoluidid, welches durch Behandlung des Acetoparatoluidids mit Salpetersäure erhalten wird. Das in Wasser sehr lösliche salzsaure Salz liefert, nach dem Umkrystallisiren aus concentrirter Salzsäure, durch Zersetzung mit Natronlauge die freie Base, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser, unter Zusatz von etwas Thierkohle, rein erhalten wird. Das salzsaure Salz, durch Auflösen der freien Base in Salzsäure dargestellt, ist, wie bereits angeführt, sehr leicht löslich in Wasser. Das Platindoppelsalz krystallisirt in Nadeln, welche mehrere Millimeter lang sind.

Benzenyl-β-Toluylendiamin [2]), Anhydrodiamidobenztoluidin, $\left.\begin{matrix} (C_6H_3CH_3)'' \\ (C_7H_5)''' \\ H \end{matrix}\right\} N_2$. Bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Nitroparabenztoluidid, $\left.\begin{matrix} C_6H_3NO_2CH_3 \\ C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right\} N$, (Schmelzpunkt 155°) und Zerlegen des gebildeten Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff entsteht das salzsaure Salz einer Base, welche die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}ON_2$ besitzt. Dieselbe ist als ein Benzenyltoluylendiamin zu betrachten, welches 1 Molecül Wasser aufgenommen hat, eine Reaction, die in folgender Gleichung ihren Ausdruck findet:

---

[1]) Hobrecker, Berl. chem. Ges. 5, 920. [2]) W. Kelbe, Berl. chem. Ges. 8, 875.

Digitized by Google

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_3CH_3)''\\(C_7H_5)'''\\H\end{matrix}\right\}N_2 + H_2O = \left.\begin{matrix}(C_6H_3CH_3)''\\(C_7H_5OH)''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2.$$

Diese Verbindung krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln, welche bei 232 bis 233^0 schmelzen. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Kalilauge. Beim Erhitzen mit Salzsäure und Kalilauge auf 250^0 erleidet sie keine Zersetzung. Mit Benzoylchlorid auf 200^0 erwärmt, liefert sie das salzsaure Salz des Benzenyl-β-Toluylendiamins und Benzoesäure:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_3CH_3)''\\(C_7H_5OH)''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + C_6H_5COCl = \left.\begin{matrix}(C_6H_3CH_3)''\\(C_7H_5)'''\\H_2\end{matrix}\right\}N_2Cl + C_6H_5COOH.$$

Das salzsaure Benzenyltoluylendiamin, $(C_{14}H_{12}N_2)HCl$, bildet farblose, in Alkohol und kochendem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, welche leicht Salzsäure abgeben. Das schwefelsaure Salz, $(C_{14}H_{12}N_2)SO_4H_2$, sowie das salpetersaure und oxalsaure Salz bilden ebenfalls farblose Nadeln.

Durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Dinitrobenztoluidid entsteht ebenfalls eine sauerstoffhaltige Base, welche gut krystallisirende Salze bildet und als die Amidoverbindung, $\left.\begin{matrix}C_6H_2(CH_3)(NH_2)\\C_7H_5OH\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, des aus Nitrobenztoluidid entstehenden Körpers aufgefasst werden kann.

γ-Toluylendiamin (Amidoorthotoluidin).

Dasselbe bildet farblose Krystalle, welche gegen 80^0 schmelzen und bei 270^0 unzersetzt sieden.

Die Base ist noch unbeständiger als die vorige und färbt sich an der Luft, selbst in trocknem Zustande, bald dunkelblau. Zu ihrer Darstellung wird Nitroorthotoluidin mit Zinn und Salzsäure behandelt und ganz so verfahren, wie bei der vorigen Base angegeben wurde.

Das schwefelsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_3CH_3\\H_6\end{matrix}\right\}N_2O_2SO_2$, wird aus seiner wässerigen Lösung durch Alkohol als pulveriger Körper gefällt. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, jedoch scheidet die heisse Lösung beim Erkalten nichts aus. 100 Thle. Wasser lösen bei 11,5^0 0,84 Thle. Salz.

Digitized by Google

Xylendiamin, Diamidoxylol.

Zusammensetzung: $C_8H_{12}N_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_2(CH_3)_2\\H_4\end{matrix}\right\} N_2$ oder $C_6H_2(CH_3)_2 \left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.$

Es ist bis jetzt nur ein Xylendiamin [1]), welches sich vom Metaxylol ableitet, dargestellt worden. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in feinen farblosen Nadeln, welche bei 152° schmelzen und sich am Lichte rasch färben. Es ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, in kaltem Wasser ist es weniger löslich. Zur Darstellung des Xylendiamins wird Dinitrometaxylol $C_6H_2(NO_2)_2(CH_3)_2$ (Schmelzpunkt 93°) mit Zinn und Salzsäure reducirt, nach Entfernung des Zinns durch Schwefelwasserstoff das salzsaure Salz unter betändigem Einleiten von Schwefelwasserstoff rasch auf ein kleines Volumen eingedampft und das abgeschiedene Salz durch Umkrystallisiren gereinigt. Die concentrirte Lösung liefert auf Zusatz von Ammoniak die freie Base, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten wird. Das salzsaure Xylendiamin, $\left.\begin{matrix}C_6H_2(CH_3)_2\\H_6\end{matrix}\right\} N_2Cl_2$, krystallisirt aus der concentrirten heissen, wässerigen Lösung, welche mit concentrirter Salzsäure versetzt ist, beim Erkalten in farblosen, durchsichtigen, monoklinen Prismen. Dieselben färben sich rasch am Licht; sie sind leicht löslich in Wasser. Das salzsaure Zinndoppelsalz, $\left.\begin{matrix}C_6H_2(CH_3)_2\\H_6\end{matrix}\right\} N_2Cl_2 . SnCl_2$ krystallisirt in gut ausgebildeten monoklinen Prismen. Das schwefelsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_2(CH_3)_2\\H_6\end{matrix}\right\} N_2O_2SO_2$, wird aus der alkoholischen Lösung der freien Base durch Schwefelsäure als farbloses krystallinisches Pulver gefällt. Es ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich. Durch Einwirkung von Bromwasser auf die Lösung des salzsauren Xylendiamins bildet sich salzsaures Bromxylendiamin, welches aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirt.

Nitroxylendiamin, Nitrodiamidoxylol, $\left.\begin{matrix}C_6H(CH_3)_2(NO_2)\\H_4\end{matrix}\right\} N_2$, wurde zuerst von Bussenius und Eisenstuck [2]) durch Reduction einer Nitroverbindung, welche von ihnen Trinitropetrol genannt wurde und aus Sehnder Steinöl gewonnen war, dargestellt. Fittig, Ahrens und Matheides [3]) wiesen die Identität dieses Körpers mit Trinitroxylol nach und führten dasselbe mit alkoholischem Schwefelammonium in Nitroxylendiamin über. Es bildet zolllange orangerothe, klinorhombische Prismen, welche sich nicht in Wasser, schwer in kaltem und ziemlich leicht in heissem Alkohol lösen. Die Verbindung schmilzt bei 215°, beginnt schon

[1]) Luhmann, Ann. Chem. Pharm. **144**, 275. Fittig, Ahrens und Matheides, Ann. Chem. Pharm. **147**, 20. [2]) Ann. Chem. Pharm. **113**, 151. [3]) Ann. Chem. Pharm. **147**, 24.

Digitized by Google

bei 110° oder einige Grade darunter zu sublimiren und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Abscheidung von Kohle.

Zu ihrer Darstellung wird Trinitroxylol mit alkoholischem Schwefelammonium übergossen und unter gelindem Erwärmen anhaltend Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es scheidet sich nach einiger Zeit Schwefel aus, und ein grosser Theil der Base setzt sich in Krystallen ab, welche von Schwefelammonium befreit und mit Alkohol mehrmals ausgekocht werden. Die aus der alkoholischen Lösung abgeschiedene Krystallmasse wird getrocknet und mit verdünnter Salzsäure behandelt, welche nur das Nitroxylendiamin löst, während das mit entstandene Dinitroxylidin (S. 238) ungelöst bleibt. Die salzsaure Lösung wird mit Ammoniak gefällt und die Base aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Nitroxylendiamin ist eine zweisäurige Base, bildet jedoch auch mit 1 Aeq. Säure Salze und mit Schwefelsäure ein saures Salz.

Das neutrale schwefelsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix} C_6H(CH_3)_2NO_2 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2O_2SO_2 + 2\,H_2O,$$

bildet ziemlich grosse gelbliche, sechsseitige Prismen, welche durch Wasser zersetzt werden. Saures schwefelsaures Nitroxylendiamin, $\left.\begin{matrix} C_6H(CH_3)_2NO_2 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2O_2SO_2 \,.\, SO_4H_2 + 2\,H_2O$, krystallisirt aus der Mutterlauge des vorigen Salzes in grossen tafelförmigen, durchsichtigen Krystallen. Durch Umkrystallisiren dieser beiden Salze aus siedendem Wasser oder durch Lösen der freien Base in einer ungenügenden Menge heisser verdünnter Schwefelsäure wird ein basisches Salz, $\left(\left.\begin{matrix} C_6H(CH_3)_2NO_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2\right)_2 H_2SO_4 + 2\,H_2O$, erhalten, welches krystallinische, gelbliche Blättchen bildet. Mit Salzsäure entstehen ebenfalls zwei verschiedene Salze, welche jedoch schwierig rein zu erhalten sind. Das neutrale Salz $\left.\begin{matrix} C_6H(CH_3)_2NO_2 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2Cl_2$ wird beim Verdunsten einer Lösung der Base in überschüssiger Salzsäure in Krystallen erhalten. Das zweite Salz $\left.\begin{matrix} C_6H(CH_3)_2NO_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2HCl$ wird beim Verdunsten der wässerigen Lösung, welche Salzsäure in ungenügender Menge enthält, in gut ausgebildeten Krystallen abgeschieden. Das salzsaure Nitroxylendiamin-Platinchlorid, $\left.\begin{matrix} C_6H(CH_3)_2NO_2 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2Cl_2 \,.\, PlCl_4 + 3\,H_2O$, bildet goldgelbe, sechsseitige Tafeln, welche in Salzsäure unzersetzt löslich sind, von Wasser jedoch zersetzt werden.

Triäthylnitroxylendiamin[1]), $\left.\begin{matrix} C_6H(CH_3)_2NO_2 \\ (C_2H_5)_3 \\ H \end{matrix}\right\} N_2$. Das jodwasserstoffsaure Salz wird durch Erhitzen des Nitroxylendiamins mit Jodäthyl

---

[1]) Bussenius u. Eisenstuck, Ann. Chem. Pharm. **113**, 164.

Digitized by Google

auf 120° in rothen rhombischen Prismen erhalten. Ammoniak fällt aus der salzsauren Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes die freie Base in citronengelben, kleinen flimmernden Schuppen, welche in Alkohol und Aether löslich sind. Das salzsaure Platindoppelsalz bildet kleine Nadeln von röthlich gelber Farbe.

Aethenylxylendiamin[1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_2(CH_3)_2 \\ C_2H_3 \\ H \end{matrix}\right\} N_2$, kann nicht in krystallinischem Zustande dargestellt werden, sondern bildet eine durchsichtige, spröde, harzartige Masse, welche unzersetzt bei einer weit über dem Siedepunkte des Quecksilbers liegenden Temperatur siedet. Es ist unlöslich in kaltem und siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zu seiner Darstellung wird Nitroacetamidoxylol, $\left.\begin{matrix} C_6H_2NO_2(CH_3)_2 \\ CH_3CO \\ H \end{matrix}\right\} N$, (die Herkunft des zur Darstellung verwandten Xylidins ist nicht angegeben) mit Zinn und Salzsäure behandelt und aus dem salzsauren Salz die Base mit Natronlauge abgeschieden.

Die Salze krystallisiren ausgezeichnet. Das salzsaure Salz bildet grosse weisse Nadeln, welche sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol und verdünnten Säuren lösen. Mit Platinchlorid entsteht ein in schönen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz. Das salpetersaure Salz, durch Fällung des salzsauren Salzes mit salpetersaurem Silber dargestellt, bildet mehrere Centimeter lange, seideglänzende Nadeln.

Diamine der Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}.

Mesitylendiamin, Diamidomesitylen: $\left.\begin{matrix} C_6H(CH_3)_3 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$

oder $C_6H(CH_3)_3 \left\{\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right.$.

Die Base[2]) krystallisirt aus heissem Wasser in langen haarförmigen, farblosen Nadeln, aus Aether in grossen durchsichtigen, monoklinen Krystallen, welche sich am Licht allmälig gelb bis röthlich färben. Sie schmilzt bei 90° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt, ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem weniger, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Zu ihrer Darstellung wird Dinitromesitylen, $C_6H(NO_2)_2(CH_3)_3$, mit Zinn und Salzsäure reducirt, und die vom Zinn befreite salzsaure Lösung mit Ammoniak zerlegt. Die Base scheidet sich als bald erstarrendes Oel ab und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

---

[1]) Hobrecker, Berl. chem. Ges. 5, 922. [2]) Fittig, Ann. Chem. Pharm. 141, 134.

Digitized by Google

Wird Diamidomesitylen [1]) mit Chromsäure oder Eisenchlorid behandelt, so entsteht unter Abscheidung einer Methylgruppe Oxyxylolchinon, $C_6H(CH_3)_2(OH)O_2$.

Die Salze des Mesitylendiamins sind genau untersucht. Das chlorwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_9H_{10}\\H_6\end{matrix}\right\}N_2Cl_2$, krystallisirt aus Wasser in farblosen oder schwach gelblich gefärbten quadratischen Tafeln. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, jedoch fast unlöslich in Salzsäure von einer gewissen Concentration, so dass concentrirte Salzsäure dasselbe aus seiner gesättigten heissen Lösung abscheidet. Das salpetersaure Mesitylendiamin ist ein in Wasser sehr leicht lösliches krystallinisches Salz. Das schwefelsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_9H_{10}\\H_6\end{matrix}\right\}N_2O_2SO_2$, wird durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu einer alkoholischen Lösung der freien Base erhalten und krystallisirt aus Alkohol in völlig farblosen, undurchsichtigen, breiten Blättern. Das oxalsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix}C_9H_{10}\\H_6\end{matrix}\right\}N_2O_2C_2O_2,$$

krystallisirt aus siedendem Wasser, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, in harten Körnern. Es ist in kaltem Alkohol fast unlöslich, in heissem schwer löslich.

Nitromesitylendiamin [2]), $\left.\begin{matrix}C_6(CH_3)_3NO_2\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$, entsteht durch sehr lange fortgesetztes Behandeln einer heissen alkoholisch-ammoniakalischen Lösung des Dinitroamidomesitylens (S. 242) mit Schwefelwasserstoff. Die Verbindung krystallisirt aus Wasser in ziemlich grossen orangerothen Blättern, aus Alkohol, beim freiwilligen Verdunsten der Lösung, in sehr grossen, prachtvoll ausgebildeten, völlig durchsichtigen, mit Diamantglanz begabten Krystallen, welche nahezu die Farbe des Nitroprussidnatriums besitzen und dem monoklinen System angehören. Dieselben schmelzen bei 184°, sind fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser und leicht löslich in Alkohol, namentlich in heissem, sowie in Aether.

Das Nitromesitylendiamin löst sich in verdünnten Säuren unter Bildung von Salzen auf. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_9H_9(NO_2)\\H_6\end{matrix}\right\}N_2Cl_2$, krystallisirt in farblosen oder in schwach gelblichen, quadratischen Tafeln. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, weniger in Aether.

Cumylendiamin [3]), Diamidocumol.

Dasselbe bildet prachtvolle Krystalle, welche bei 47° schmelzen. Es entsteht durch Destillation von Dinitrocumol mit Eisen und Essigsäure.

---

[1]) Fittig, Berl. Ber. **8**, 16. [2]) Fittig, Ann. Chem. Pharm. **141**, 139.
[3]) Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1862, 345.

Digitized by Google

Triamine.

Die Triamine der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} sind nur sehr wenig untersucht. Die einzige bis jetzt bekannte Verbindung ist das Triamidobenzol, welches in zwei isomeren Modificationen existirt; aus den Homologen des Benzols sind noch keine Triamine dargestellt worden. Ausser dem Triamidobenzol sind jedoch Triamine, wenn auch nicht in freiem Zustande, doch in Verbindung mit Säuren erhalten worden, welche als sauerstoffhaltige Abkömmlinge des Triamidobenzols angesehen werden können, nämlich das Triamidophenol und Triamidoresorcin; auch aus dem vom Toluol abgeleiteten zweiatomigen Phenol, dem Orcin, hat man eine analoge Verbindung, das Triamidoorcin, dargestellt.

Das Triamidobenzol ist bis jetzt nicht durch Reduction von Trinitrobenzol erhalten worden. Es entsteht durch Destillation der Triamidobenzoesäure, durch Reduction einer Varietät des Dinitroanilins und, nach Lautemann, durch Reduction von Trinitrophenol. Das Triamidophenol, Triamidoresorcin und Triamidoorcin entstehen durch Reduction der entsprechenden Trinitroverbindungen.

Das Triamidobenzol ist als freie Base existenzfähig; es liefert Salze, welche zwei Aequivalente Säure enthalten. Salze mit drei Aequivalenten Säure sind bis jetzt nur aus dem von Lautemann dargestellten Triamidobenzol erhalten worden.

Die hydroxylhaltigen Triamine können nicht in freiem Zustande dargestellt werden; sie sind nur in Verbindung mit Säuren als Salze bekannt. Sie verbinden sich mit drei Aequivalenten Säure.

Diese Salze erleiden durch schwach oxydirende Mittel, z. B. Eisenchlorid, oder auch schon durch den Sauerstoff der Luft eine merkwürdige Umwandlung, indem zwei Atome Wasserstoff aus den Triamidoverbindungen austreten und sogenannte Amidodiimidoverbindungen entstehen. Z. B.:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_2\\H_6\end{matrix}\right\} N_3\,3\,HCl}_{\text{Chlorwasserstoffsaures Triamidophenol}} + Fe_2Cl_6 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_2OH(NH)''_2\\H_2\end{matrix}\right\} NHCl}_{\text{Chlorwasserstoffsaures Amidodiimidophenol}} + 4\,HCl + 2\,FeCl_2.$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6CH_3(OH)_2\\H_6\end{matrix}\right\} N_3\,3\,HCl}_{\text{Chlorwasserstoffsaures Triamidoorcin}} + O = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6CH_3(OH)_2(NH)''_2\\H_2\end{matrix}\right\} NHCl}_{\text{Chlorwasserstoffsaures Amidodiimidoorcin}} + 2\,HCl + H_2O.$$

Diese Amidodiimidoverbindungen sind beständiger als die entsprechenden Triamine, und scheint ihre Beständigkeit mit der Anzahl der

Digitized by Google

in ihnen enthaltenen Hydroxylgruppen zuzunehmen. Während das Amidodiimidophenol nicht in freiem Zustande erhalten werden kann, bilden die beiden vom Orcin und Resorcin derivirenden Amidodiimidoverbindungen ziemlich beständige Körper. Sämmtliche Amidodiimidoverbindungen sind einsäurig.

Eine besondere Classe von Triaminen, welche ebenfalls aus Abkömmlingen der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-6}$ entstehen, soll später unter Anilinfarben beschrieben werden.

Triamidobenzol.

Zusammensetzung: $C_6 H_9 N_3 = \left.\begin{matrix} C_6 H_3 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_3$ oder $C_6 H_3 \left\{\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right.$.

Die ersten Angaben über eine Verbindung, welche als Triamidobenzol aufgefasst wurde, sind von Lautemann [1]). Derselbe erhielt durch Einwirkung von Jodphosphor und Wasser auf Pikrinsäure eine von ihm als Pikrammoniumjodid, $\left.\begin{matrix} C_6 H_3 \\ H_9 \end{matrix}\right\} N_3 J_3$, bezeichnete Substanz, welche er als jodwasserstoffsaures Triamidobenzol betrachtete, und deren Entstehung er durch folgende Gleichung ausdrückte:

$$C_6 H_2(NO_2)_3 OH + 23 JH = C_6 H_{12} N_3 J_3 + 7 H_2O + 20 J.$$

Einige Zeit nachher wurde von Beilstein und Lehmann [2]) durch Reduction von Pikrinsäure mit Zinn und Salzsäure das salzsaure Salz derselben Base dargestellt. Heintzel [3]), welcher später die Einwirkung beider Reductionsmittel auf Pikrinsäure untersuchte, konnte diese Angaben nicht bestätigen; er fand, dass nicht Triamidobenzol, sondern Triamidophenol entstehe, und hielt auch diese Anschauung [4]) aufrecht, nachdem Gauhe [5]) zu denselben Resultaten wie Lautemann gelangt war. Die Eigenschaften und Umwandlungen des von Heintzel, sowie des von Lautemann und Gauhe erhaltenen Pikrammoniumjodids stimmen überein, während die Analysen dieser für das jodwasserstoffsaure Triamidobenzol, die von Heintzel für das entsprechende Salz des Triamidophenols gut passende Zahlen geben. Vergleicht man das Reductionsproduct der Pikrinsäure mit dem von Salkowsky dargestellten Triamidobenzol und mit sonst bekannten hydroxylhaltigen Triaminen, z. B. dem Triamidoresorcin und Triamidoorcin, so findet man, dass dasselbe von ersterem abweichende und mit letzteren gut übereinstimmende Eigenschaften besitzt. Es ist nicht in freiem

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **125**, 1. [2]) Ann. Chem. Pharm. **130**, 244. [3]) Journ. pr. Chem. **100**, 183. [4]) Berl. chem. Ges. **1**, 111. [5]) Gauhe, Journ. pr. Chem. **101**, 303.

Digitized by Google

Zustande zu erhalten, wie jenes Triamidobenzol, sondern zerfällt, analog den übrigen hydroxylhaltigen Triaminen, beim Abscheiden aus seinen Salzen. Ausserdem geht es, wie diese, durch schwach oxydirende Mittel in eine Amidodiimidoverbindung über, welche bis jetzt aus dem Triamidobenzol nicht erhalten ist. Nach seinem chemischen Verhalten müsste daher das Pikrammoniumjodid als jodwasserstoffsaures Triamidophenol angesehen werden, wenn nicht die von Lautemann, wie auch von Gauhe mit sorgfältigst gereinigtem Material angestellten Analysen dieser Auffassung entgegenständen und es wahrscheinlich machten, dass unter bis jetzt noch nicht aufgeklärten Bedingungen die Pikrinsäure sowohl in Triamidobenzol, als auch in Triamidophenol übergeführt werden kann. Es sollen daher die Angaben beider Forscher im Folgenden angeführt werden.

α-Triamidobenzol.

Dasselbe [1]) wird durch Verdunsten seiner wässerigen, alkoholischen oder ätherischen Lösung als strahlig krystallinische Masse erhalten. Bei Zusatz von ätzenden Alkalien zu seiner Lösung in Wasser scheidet es sich anfangs in kleinen Tröpfchen ab, welche sich bald in kleine rhombische und sechsseitige Täfelchen verwandeln. Das durch Destillation gereinigte Triamidobenzol bildet krystallinische, fleischfarbene bis chokoladefarbene Stücke, welche in ganz reinem Zustande wahrscheinlich weiss sind. Die Verbindung schmilzt bei circa 103°; jedoch tritt schon bei einer Temperatur, welche weit unter dem vollständigen Flüssigwerden liegt, Erweichung der Masse ein. Die Base siedet unzersetzt bei 330° (corr. 336°). Sie entsteht durch Destillation der Triamidobenzoesäure nach folgender Gleichung:

$$C_6H_2(NH_2)_3 \,.\, COOH = \left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_6\end{matrix}\right\} N_3 + CO_2.$$

Zur Darstellung des Triamidobenzols wird Triamidobenzoesäure, welche bei 100° getrocknet ist, mit der acht- bis zehnfachen Menge Glaspulver aus einer kleinen Retorte destillirt, das krystallinisch erstarrende Destillat zur Befreiung von Wasser einige Zeit auf 100° erwärmt und durch Destillation gereinigt. Die Ausbeute beträgt etwas über 70 Proc.

Die wässerige Lösung des Triamidobenzols giebt mit Eisenchlorid einen anfangs violetten, dann braunen, mit unterchlorigsaurem Natron einen bräunlichen, dann missfarbenen Niederschlag. Die Lösung reducirt neutrale und ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen. Setzt man zu einer Lösung von Triamidobenzol in concentrirter Schwefelsäure eine Spur Salpetersäure oder eines salpetersauren Salzes, so entsteht eine schmutzig blaugrüne Färbung, welche

[1]) Salkowsky, Ann. Chem. Pharm. **163**, 23.

Digitized by Google

bald in eine schön dunkelblaue übergeht, jedoch bei längerem Stehen und bei Zusatz von Wasser oder Alkohol verschwindet.

Das Triamidobenzol verbindet sich mit zwei Aequivalent Säure zu schön krystallisirenden, sehr beständigen Salzen. Das chlorwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_6\end{matrix}\right\} N_3\, 2\, HCl$, wird durch Auflösen der Base in möglichst wenig Wasser unter Zusatz von überschüssiger starker Salzsäure dargestellt und scheidet sich dabei in fast farblosen, glänzenden Nadeln aus. Das Salz ist leicht löslich in Wasser. Mit Platinchlorid entsteht keine Verbindung.

Jodwasserstoffsaures α-Triamidobenzol bildet farblose, lange, strahlige Nadeln, welche leicht löslich in Wasser sind. Schwefelsaures α-Triamidobenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_6\end{matrix}\right\} N_3 H_2 O_2 S O_2 + 2\, H_2O$, wird durch Zusatz von Schwefelsäure und Alkohol zu der concentrirten wässerigen Lösung der Base in grossen, aus Aggregaten kleiner Krystalle bestehenden flachen, fast farblosen Blättern erhalten.

β-Triamidobenzol.

Die Base [1]) bildet ebenfalls eine krystallinische Masse, welche sich an der Luft dunkel färbt und bei 340° siedet. Sie entsteht durch Behandlung von α-Dinitroanilin (Schmelzpunkt 175°) mit Zinn und Salzsäure:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_3(NO_2)_2\\H_2\end{matrix}\right\} N + 12\, H = \left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_6\end{matrix}\right\} N_3 + 4\, H_2O.$$

Das salzsaure Salz wird auf dem gewöhnlichen Wege dargestellt und daraus durch Destillation mit einem Ueberschuss von gebranntem Kalk in Verbrennungsröhren die freie Base gewonnen. Das schwefelsaure β-Triamidobenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_6\end{matrix}\right\} N_3 H_2 O_2 S O_2$, wird durch Auflösen der Base in einem kleinen Ueberschuss von heisser verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Alkohol dargestellt; es scheidet sich dabei als feines, mikroskopisch undeutlich krystallinisches, hellgraues Pulver aus.

Das β-Triamidobenzol wurde von Salkowsky ursprünglich für identisch mit der α-Verbindung gehalten, jedoch später als verschieden von derselben erkannt.

Triamidobenzol, Pikramin (nach Lautemann und Gauhe).

Die Base ist nicht in freiem Zustande bekannt. Wird das jodwasserstoffsaure Salz derselben mit Kalilauge versetzt, so bräunt es sich schon

---

[1]) Salkowsky, Ann. Chem. Pharm. **174**, 265.

Digitized by Google

in der Kälte, und beim Erhitzen scheiden sich unter Ammoniakentwickelung braune Flocken aus.

Die Darstellung des jodwasserstoffsauren Salzes ist folgende: Man übergiesst Jodphosphor (100 Gr. Jod und 20 Gr. Phosphor) mit einer siedendheiss gesättigten Lösung von Pikrinsäure (100 Gr. Wasser und 8 Gr. Pikrinsäure). Es tritt eine heftige Reaction ein, während die Flüssigkeit vorübergehend schwarz wird, und zum Schluss entweicht Phosphorwasserstoff. Nachdem die Flüssigkeit durch Abdestilliren des Wassers und der überschüssigen Jodwasserstoffsäure im Kohlensäurestrom hinreichend concentrirt ist, erstarrt sie beim Erkalten zu einem Brei glänzender, gelblicher Krystalle von jodwasserstoffsaurem Pikramin, welches zunächst durch Abtropfen von der Mutterlauge befreit, dann mit Aether-Alkohol gewaschen und schliesslich in absolutem Alkohol gelöst wird. Beim Verdunsten über Schwefelsäure krystallisirt das reine Salz aus.

Die Lösung des Pikrammoniumjodids wird leicht oxydirt. Platinchlorid wird durch dieselbe reducirt, ebenso salpetersaures Silberoxyd, nachdem alles Jod als Jodsilber ausgefällt ist. Eisenchlorid erzeugt in verdünnter Lösung eine blaue Färbung, in concentrirter entstehen prachtvoll stahlblau glänzende Krystalle, welche in Wasser mit blauer Farbe löslich sind. Beim Lösen der Salze in viel Wasser färbt sich die Flüssigkeit ebenfalls intensiv blau.

Salze. Das jodwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H\end{matrix}\right\} N_3J_3$, bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Die Lösung wird beim Eindampfen zersetzt. Aus jodwasserstoffhaltigem Wasser und aus absolutem Alkohol lässt sich das Salz leicht umkrystallisiren. Saures schwefelsaures Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_6\end{matrix}\right\} N_3 . 2SO_4H_2$, scheidet sich aus einer alkoholischen Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes durch Zusatz von Schwefelsäure als grauweisse, flockige Masse ab. Durch Phosphorsäure entsteht in derselben Lösung ein ähnliches Salz. Setzt man zu einer concentrirten wässerigen Lösung der Jodwasserstoffverbindung verdünnte Schwefelsäure und lässt die Lösung, am besten unter dem Exsiccator, stehen, so scheiden sich allmälig gut ausgebildete, glänzende octaëdrische Krystalle von hell bernsteingelber Farbe aus, welche Schwefelsäure und Jodwasserstoff enthalten, und die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_6\end{matrix}\right\} N_3JHSO_4H_2 + 2H_2O$ (nach Gauhe enthält es nur 1 Atom H_2O) besitzen. Durch Phosphorsäure entsteht unter denselben Bedingungen ein Salz von ähnlichem Aussehen, welchem die Formel:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_6\end{matrix}\right\} N_3JHPO_4H_3 + 2H_2O$$

zukommt.

Triamidophenol: $\left.\begin{matrix}C_6H_2(OH)\\H_6\end{matrix}\right\}N_3$ oder $C_6H_2OH\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.$.

Die Darstellung des salzsauren Salzes ist folgende: Man versetzt 1 Thl. Pikrinsäure und 4 Thle. Zinn mit 20 Thln. roher Salzsäure und erwärmt gelinde. Die entstandene röthlich braune Flüssigkeit, von dem unzersetzten Zinn und der Pikrinsäure durch Filtriren befreit, setzt beim Erkalten Krystalle des salzsauren Zinndoppelsalzes ab, welche durch Gypsplatten und durch Pressen mit Fliesspapier von der Mutterlauge befreit werden. Aus der mässig concentrirten Lösung wird mit Schwefelwasserstoff das Zinn entfernt und aus der abfiltrirten Flüssigkeit mit concentrirter Salzsäure das salzsaure Salz niedergeschlagen, welches nach der Entfernung der Mutterlauge über Schwefelsäure und Kalk getrocknet wird. Das jodwasserstoffsaure Triamidophenol erhielt Heintzel ebenfalls nach der von Lautemann zur Darstellung von Pikrammoniumjodid angegebenen Methode.

Die Lösung des jodwasserstoffsauren Triamidophenols zeigt dieselben Reactionen, welche bei dem von Lautemann dargestellten Salze angeführt wurden. Ebenso verhält sich die Lösung des salzsauren Triamidophenols.

Salze. Das jodwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_2(OH)\\H_9\end{matrix}\right\}N_3J_3$, bildet farblose Nadeln, welche an der Luft zerfliessen. Es ist leicht löslich in Wasser und wird aus dieser Lösung durch Jodwasserstoffsäure gefällt. Salzsaures Triamidophenol, $\left.\begin{matrix}C_6H_2(OH)\\H_9\end{matrix}\right\}N_3Cl_3$, ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Aether. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung werden gefärbte Krystalle erhalten. Durch concentrirte Salzsäure werden dieselben gefällt. Das salzsaure Zinndoppelsalz,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_2(OH)\\H_9\end{matrix}\right\}N_3Cl_3 \;.\; SnCl_2,$$

ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Aus der concentrirten wässerigen Lösung wird es durch concentrirte Salzsäure in langen weissen Nadeln ausgeschieden, welche oft fächerartig vereinigt sind. Steht die wässerige Lösung längere Zeit unter der Luftpumpe, so scheidet sich ein an Salzsäure ärmeres Salz als dunkelgelber pulveriger Körper ab. Das neutrale schwefelsaure Salz, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_2(OH)\\H_6\end{matrix}\right\}N_3\right)_2(H_2SO_4)_3$, wird aus einer mit verdünnter Schwefelsäure vermischten concentrirten Lösung des salzsauren Salzes durch Alkohol in weissen käsigen Flocken gefällt, welche sich in feuchtem Zustande allmälig in grössere Krystalle von rhomboëdrischer Form umsetzen. Es löst sich in Wasser und ist fast unlöslich in Alkohol. Das ferrocyanwasserstoffsaure Salz ist ein weisser krystallinischer Körper, der sich am Licht bald färbt.

Digitized by Google

Amidodiimidophenol [1]): $\left.\begin{matrix}C_6H_2OH(NH)_2''\\H_2\end{matrix}\right\}N$. Eisenchlorid erzeugt, wie bereits angeführt wurde, in den Salzen des Triamidophenols eine blaue Färbung, und aus concentrirten Lösungen setzen sich kleine braune Krystalle ab, welche im reflectirten Licht einen prachtvoll blauen metallischen Glanz zeigen. Dieselben sind salzsaures Amidodiimidophenol, $\left.\begin{matrix}C_6H_2OH(NH)_2''\\H_2\end{matrix}\right\}NCl$. Die Base selbst kann nicht in freiem Zustande erhalten werden. Mit Kupferchlorid und Platinchlorid liefert das salzsaure Amidodiimidophenol gut krystallisirende Doppelsalze. Durch Erwärmen des salzsauren Salzes mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht eine krystallinische Verbindung, welcher Heintzel die Formel:

$$C_6H_2(OH)_2(NH_2)(NH) \,.\, HCl$$

beilegt. Durch Behandlung des salzsauren Salzes mit Reductionsmitteln entsteht ebenfalls eine neue krystallinische Base.

Triamidoresorcin [2]): $\left.\begin{matrix}C_6H(OH)_2\\H_6\end{matrix}\right\}N_3$ oder $C_6H(OH)_2\begin{cases}NH_2\\NH_2\\NH_2\end{cases}$.

Dasselbe ist nicht in freiem Zustande bekannt. Zur Darstellung des salzsauren Salzes wird Trinitroresorcin, $C_6H(OH)_2(NO_2)_3$, mit Zinn und Salzsäure behandelt, wobei unter heftiger Reaction eine dunkelrothe Flüssigkeit entsteht. Beim Erkalten oder auf Zusatz von concentrirter Salzsäure scheiden sich Krystalle des salzsauren Triamidoresorcin-Zinnchlorids ab, welche zur Reindarstellung auf Thonplatten von der Mutterlauge befreit, dann in wenig Wasser gelöst, mit Salzsäure gefällt, nach dem Abpressen mit Alkohol gewaschen und endlich unter der Luftpumpe getrocknet werden. Die Lösung giebt nach der Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats unter der Luftpumpe das salzsaure Salz, welches grosse, gelblich gefärbte Krystalle, oder zu Drusen vereinigte Nadeln bildet. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und aus concentrirten Lösungen durch Salzsäure fällbar. An der Luft färbt sich die Lösung bald roth. Das trockene Salz wird beim Erwärmen auf 100° erst roth, dann braun. Durch Ammoniak wird die Lösung erst gelblich, dann braun und grün, und erfüllt sich endlich mit kleinen Krystallen von:

Amidodiimidoresorcin: $\left.\begin{matrix}C_6H(OH)_2(NH)_2''\\H_2\end{matrix}\right\}N$.

Dasselbe entsteht ebenfalls, wenn mit Ammoniakdämpfen beladene Luft durch die salzsaure Lösung des Triamidoresorcins geleitet wird, und

---

[1]) Lautemann, Ann. Chem. Pharm. 125, 4. Heintzel, Journ. pr. Chem. 100, 216. [2]) Schreder, Ann. Chem. Pharm. 158, 247.

Digitized by Google

kann ausserdem durch Zersetzung des salzsauren Amidodiimidoresorcins mit Ammoniak erhalten werden. Die Verbindung bildet dunkelgrüne mit Metallglanz begabte Nadeln, welche bei 100° noch an Gewicht abnehmen und dabei dunkelblau und glanzlos werden. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, sowie in Alkohol und Aether. Das salzsaure Salz wird analog dem salzsauren Amidodiimidophenol durch Zusatz von Eisenchlorid zu einer Lösung des salzsauren Triamidoresorcins gebildet. Dasselbe entsteht auch, und zwar quantitativ, wenn man durch die Lösung des Triamidoresorcins so lange einen Luftstrom saugt, bis sie dunkelroth geworden ist. In beiden Fällen scheidet sich das Salz von selbst oder auf Zusatz von etwas Salzsäure in kleinen dunkelrothen Nadeln mit blauem Metallglanz ab. Dieselben sind in kaltem Wasser nicht leicht löslich. Die Lösung wird beim Eindampfen zersetzt; beim Verdampfen unter der Luftpumpe scheidet sich jedoch das Salz in prachtvollen, 5 bis 6 Millimeter langen, flachen, schmalen Nadeln ab. Aetzkali verwandelt die rothe Farbe der Lösung in eine dunkelblaue.

Triamidoorcin [1]: $\left.\begin{matrix} C_6CH_3(OH)_2 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_3$ oder $C_6CH_3(OH)_2 \left\{\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right.$.

Bei der Reduction des Trinitroorcins, $C_6(CH_3)(OH)_2(NO_2)_3$, mit Zinn und Salzsäure, entsteht eine farblose Flüssigkeit, welche nach dem Entfernen des Zinns mittelst Schwefelwasserstoff, beim Abdampfen unter der Luftpumpe lange, sehr zerfliessliche Nadeln hinterlässt. Dieselben sind wahrscheinlich das salzsaure Salz des Triamidoorcins. Die freie Base lässt sich daraus nicht abscheiden, da die Nadeln bereits beim Befeuchten mit Ammoniak sich in das Oxydationsproduct des Triamidoorcins, das Amidodiimidoorcin, umwandeln.

Beim Behandeln einer Lösung von Schwefelammonium, in welchem die letztere Base suspendirt ist, mit Schwefelwasserstoff, entsteht aus derselben ein farbloses, krystallinisches Pulver, welches wahrscheinlich das Triamidoorcin in freiem Zustande darstellt. Dasselbe zersetzt sich jedoch, sobald es mit der Luft in Berührung kommt, indem es den grünen Metallglanz des Amidodiimidoorcins annimmt.

Amidodiimidoorcin, $\left.\begin{matrix} C_6(CH_3)(OH)_2(NH)_2'' \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt in kleinen Nadeln, welche im reflectirten Lichte einen dunkelgrünen Metallglanz zeigen. Es ist unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, fast unlöslich in Wasser und verdünntem Ammoniak. Es löst sich ein wenig in starkem Ammoniak mit blauer Farbe, leicht in Natronlauge mit tiefblauer Farbe; beim Kochen wird diese Lösung unter Ammoniakentwickelung entfärbt. Durch Natriumamalgam wird es wieder in Tri-

---

[1] Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. 167, 166.

Digitized by Google

amidoorcin umgewandelt. Die Base krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser, von denen sie nur eins bei 100^0 verliert.

Zu ihrer Darstellung wird das Trinitroorcin am besten mit Natriumamalgam reducirt und die erhaltene farblose Lösung so lange mit Luft geschüttelt, bis sie eine blaue Farbe angenommen hat, was in einigen Secunden eintritt. Man versetzt darauf die Lösung mit Schwefelsäure oder Salzsäure, wodurch das entsprechende Salz des Amidodiimidoorcins niedergeschlagen wird. Dasselbe giebt durch Zersetzung mit Ammoniak die freie Base, welche durch mehrmaliges Lösen in Essigsäure und Fällen mit einem geringen Ueberschuss von Ammoniak in reinem Zustande erhalten wird.

Das Amidodiimidoorcin bildet mit einem Aequivalent Säure Salze. Das salzsaure Amidodiimidoorcin, $\left.\begin{matrix}C_6(CH_3)(OH)_2(NH)_2'' \\ H_3\end{matrix}\right\} NCl$, hat je nach seiner Darstellung ein anderes Aussehen. Aus der blauen alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällt, bildet es lange seideartige Nadeln von bräunlich rother Farbe. Aus der wässerigen Lösung des essigsauren oder salzsauren Salzes wird es durch überschüssige Salzsäure in Nadeln und rhomboïdalen Blättchen gefällt, welche letztere im reflectirten Licht purpurfarbig, im durchfallenden olivengrün erscheinen. Es ist unlöslich in Alkohol und Aether, mässig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, jedoch unter theilweiser Zersetzung. Schwefelsaures Amidodiimidoorcin, $\left(\left.\begin{matrix}C_6(CH_3)(OH)_2(NH)_2'' \\ H_3\end{matrix}\right\} N\right)_2 O_2SO_2 + 2H_2O$, wird durch Fällen einer verdünnten Lösung des essigsauren Salzes mittelst Schwefelsäure dargestellt und bildet glänzende, im reflectirten Licht purpurfarbene Blättchen. Durch langsame Krystallisation entstehen blattartige Tafeln. Das salpetersaure Salz wird ebenfalls durch Fällung des essigsauren Salzes mit Salpetersäure dargestellt und ist dem vorigen sehr ähnlich, jedoch leichter löslich. Beim Erhitzen mit überschüssiger Salpetersäure entsteht unter Zersetzung eine gelbe Lösung, welche Oxalsäure enthält.

Das essigsaure Salz wird durch Lösen der Base in Essigsäure erhalten und bildet purpurfarbig irisirende Tafeln, welche leicht löslich in kaltem Wasser sind. Das oxalsaure Salz wird aus der Lösung des vorigen durch Oxalsäure in schwer löslichen purpurfarbigen Schuppen gefällt. Das pikrinsaure Salz entsteht durch Fällung des essigsauren Salzes mit Pikrinsäure; es krystallisirt in irisirenden grünen Nadeln oder Blättchen, welche unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser sind.

Digitized by Google

Amine und Ammoniumbasen, welche durch Substitution von Wasserstoff in den Radicalen $C_n H_{2n+1}$ aus den Homologen des Benzols entstehen.

Benzylamin und Homologe.

Die hierher gehörigen, sowohl primären als auch secundären und tertiären Monamine werden durch dieselben Reactionen erhalten, wie die entsprechenden Derivate der Fettsäurereihe, vor allem durch Einwirkung von Ammoniak auf die Haloidverbindungen der aromatischen Alkoholradicale, z. B.:

$$\underbrace{C_6H_5CH_2Cl}_{\text{Benzylchlorid}} + NH_3 = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N . HCl}_{\text{Salzsaures Benzylamin.}}$$

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + C_6H_5CH_2Cl = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \\ H \end{matrix}\right\} N . HCl}_{\text{Salzsaures Dibenzylamin.}}$$

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \\ H \end{matrix}\right\} N + C_6H_5CH_2Cl = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5CH_3 \\ C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\right\} N . HCl}_{\text{Salzsaures Tribenzylamin.}}$$

Das Tribenzylamin scheint nicht mehr im Stande zu sein, mit einem vierten Molecül Benzylchlorid ein Ammoniumsalz zu bilden, dagegen verbindet es sich mit einem Molecül Jodäthyl zum Jodür einer Ammoniumbase, welches mit Silberoxyd jedoch kein Ammoniumoxydhydrat liefert, sondern in seine Componenten zerfällt.

In den Umwandlungen der Amidogruppe unterscheiden sich das Benzylamin und seine Homologen dadurch von den wirklichen aromatischen Aminen, dass sie unter dem Einflusse von salpetriger Säure keine Diazokörper bilden.

Die Wasserstoffatome des aromatischen Radicals können, wie in dem Anilin und seinen Homologen, durch andere Elemente und Radicale ersetzt werden, indem Substitutionsproducte entstehen. Die Nitrosubstitutionsproducte gehen durch Reductionsmittel in eine besondere Classe von Amidoverbindungen über, in welchen, wie bereits früher (S. 121) ange-

Digitized by Google

führt ist, sowohl der Wasserstoff in dem aromatischen, als auch in dem nicht aromatischen Radical durch die Amidogruppe ersetzt ist, z. B.:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4NO_2CH_2 \\ C_6H_4NO_2CH_2 \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Nitrodibenzylamin}} + 12H = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4NH_2CH_2 \\ C_6H_4NH_2CH_2 \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Amidodibenzylamin.}}$$

Benzylamin.

Zusammensetzung: $C_7H_9N = \left.\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$

Eigenschaften. Das Benzylamin ist isomer mit dem Toluidin. Die Base bildet eine wasserhelle, schwach und eigenthümlich riechende Flüssigkeit, welche an der Luft unverändert bleibt und sich nicht, wie das isomere Toluidin, braun färbt. Sie siedet unzersetzt bei 183° (corrig. Limpricht)[1]), (185° Strakosch)[2]) und besitzt bei 14° ein specif. Gew. = 0,990. In Wasser, Aether und Alkohol ist sie in jedem Verhältniss lösslich. In Natronlauge ist sie unlöslich und wird durch dieselbe aus ihrer wässerigen Lösung abgeschieden.

Darstellung. Das Benzylamin wurde zuerst von Mendius[3]) durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Benzonitril, C_6H_5CN, dargestellt und später von Hofmann[4]) aus dem Thiobenzamid, $C_6H_5CSNH_2$, durch Behandlung mit demselben Agens erhalten. Es entsteht ausserdem durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzylchlorid[5]), $C_6H_5CH_2Cl$, und durch Behandlung von Cyansäure-Benzyläther[6]), $\left.\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ CO \end{matrix}\right\} N$, mit Kalihydrat. Durch längeres Erhitzen im Salzsäurestrom zerfällt das Dibenzylamin in Benzylamin und Benzylchlorid. Zur Darstellung[7]) des Benzylamins wird am besten Benzylchlorid (1 Vol.) mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak (2 Vol.) in weiten Glasröhren 24 Stunden im Wasserbade erwärmt. Die auf diese Weise entstehende krystallinische Masse enthält Mono-, Di- und Tribenzylamin, welche auf folgende Weise getrennt werden. Nachdem zunächst das Gemenge von überschüssigem Alkohol und Ammoniak durch Destillation befreit ist, wird es mit Wasser behandelt, der in Wasser unlösliche Rückstand mit heissem Alkohol aufgenommen und die Lösung mit Salzsäure versetzt. Beim langsamen Erkalten krystallisiren aus dieser Lösung

---

1) Ann. Chem. Pharm. **144**, 304. 2) Berl. chem. Ges. **5**, 692. 3) Ann. Chem. Pharm. **121**, 129. 4) Berl. chem. Ges. **1**, 101. 5) Cannizaro, Ann. Chem. Pharm. **134**, 128. 6) Derselbe, Ann. Chem. Pharm., Suppl. **4**, 24. 7) Limpricht, Ann. Chem. Pharm. **144**, 304.

Digitized by Google

zunächst Nadeln oder Prismen von salzsaurem Tribenzylamin aus, das Filtrat liefert nach der Concentration zuerst ein Gemenge von salzsaurem Tri- und Dibenzylamin, und später das letztere Salz in fast reinem Zustande. Die zum Syrup eingedampfte, mehrmals in kaltem Wasser gelöste, filtrirte und wieder abgedampfte Mutterlauge giebt endlich salzsaures Benzylamin. Letzteres kann ausserdem noch aus dem Wasser, mit welchem das ursprüngliche Gemenge der Basen nach dem Abdestilliren des Alkohols behandelt wird, durch Sättigen mit Salzsäure, Eindampfen und Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol gewonnen werden.

Das Gemenge von salzsaurem Di- und Tribenzylamin wird entweder durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem das letztere am schwersten löslich ist, oder aus siedendem Wasser, in welchem die Diverbindung leicht, die Triverbindung kaum löslich ist, getrennt. Bei dieser Darstellungsmethode der drei Basen tritt das Benzylamin in kleinster Menge auf; das Verhältniss des gebildeten Di- und Tribenzylamins ist ein schwankendes.

Zur Darstellung des Benzylamins[1]) eignet sich ausser dem Benzylchlorid besonders gut das Benzylcyanat, welches durch Destillation mit Kalilauge zersetzt wird.

Beim anhaltenden Erhitzen des salzsauren Benzylamins in trockener Salzsäure entsteht Chlorammonium, ein in Aether lösliches, theilweise krystallisirbares Harz, und vielleicht Benzylchlorid. Cyangas bildet mit Benzylamin Krystalle von Cyanbenzylamin. Mit Chlorcyan entsteht Benzylcyanamid und salzsaures Benzylamin. Rauchende Schwefelsäure bildet eine Säure, welche die Zusammensetzung $C_7H_9NSO_4$ besitzt. Mit Anilin und Arsensäure entstehen schöne Farbstoffe.

Das Benzylamin ist eine starke Base, welche schon aus der Luft Kohlensäure anzieht und sich in krystallinisches kohlensaures Salz verwandelt. Die Salze sind leicht löslich im Wasser und Alkohol. Das chlorwasserstoffsaure Benzylamin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, krystallisirt in dünnen, ziemlich langen Blättern oder Warzen. Das Platindoppelsalz scheidet sich als körnig krystallinischer Niederschlag ab. Das bromwasserstoffsaure Benzylamin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\H_3\end{matrix}\right\}NBr$, ist dem salzsauren Salz ähnlich. Es wird aus einer alkoholhaltigen, ätherischen Lösung des Benzylamins durch Brom als weisser, fein krystallinischer Niederschlag gefällt.

---

[1]) Strakosch, Berl. chem. Ges. 5, 692.

Digitized by Google

Derivate des Benzylamins.

Chlorbenzylamin[1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4ClCH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, ist ein farbloses Oel, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich. Es entsteht durch Destillation des salzsauren Chlorbenzylamins mit Kalihydrat. Zur Darstellung des salzsauren Salzes wird Chlorbenzylchlorid, $C_6H_4ClCH_2Cl$, mit 2 Vol. alkoholischem Ammoniak drei Tage auf 100° erhitzt, wobei neben salzsaurem Chlorbenzylamin die salzsauren Salze des Chlordi- und Chlortribenzylamins entstehen. Die Trennung dieser Salze ist eine ziemlich schwierige und beruht auf der verschiedenen Löslichkeit derselben in Alkohol. Am schwersten löslich ist das salzsaure Chlortribenzylamin, dann folgt das Salz des Chlordibenzylamins, welches in vier verschiedenen Modificationen entstehen soll, und in der Mutterlauge findet sich das salzsaure Chlorbenzylamin.

Das Monochlorbenzylamin ist eine starke Base, welche bereits an der Luft Kohlensäure anzieht und sich in ein festes Salz verwandelt. Das chlorwasserstoffsaure Chlorbenzylamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4ClCH_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl$, krystallisirt in kleinen weissen Nadeln, welche sich in Wasser und Alkohol leicht lösen und bei 197° schmelzen. Das Platindoppelsalz,

$$\left(\left.\begin{matrix} C_6H_4ClCH_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4,$$

ist ein mikrokrystallinischer, gelber Niederschlag.

Phenylbenzylamin, Benzylanilin[2]): $\left.\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$. Die Base, welche mit dem Phenyltolylamin isomer ist, krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen, vierseitigen Prismen, welche bei 32° schmelzen, aber bei 12° noch nicht wieder erstarren. Sie siedet unter gewöhnlichem Druck über 310°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zu ihrer Darstellung wird 1 Mol. Benzylchlorid mit 2 Mol. Anilin 24 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 160° erhitzt. Bei der Behandlung des Reactionsproductes mit Wasser löst sich salzsaures Anilin, und es bleibt ein Gemenge von Anilin und der neuen Base als unlösliches Oel zurück, welches der fractionirten Destillation unterworfen wird. Das im luftverdünnten Raum zwischen 200 und 220° übergehende Destillat ist wesentlich Phenylbenzylamin, welches nach einiger Zeit erstarrt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in reinem Zustande gewonnen wird.

---

1) Berlin, Ann. Chem. Pharm. **151**, 137. 2) Fleischer, Ann. Chem. Pharm. **138**, 225.

Digitized by Google

Die freie Base liefert beim Zusammenschmelzen mit Quecksilberchlorid zuerst eine grüne, mit schön blauer Farbe in Alkohol lösliche Masse, welche sich bei stärkerem Erhitzen dunkel färbt und an Alkohol einen carmoisinrothen Farbstoff abgiebt. Mit Benzoesäurechlorid entsteht eine Benzoylverbindung.

Die Salze des Phenylbenzylamins sind wenig beständig; sie werden schon durch Wasser und beim Trocknen zersetzt. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl$, setzt sich aus alkoholischer Lösung in wohlausgebildeten weissen Krystallen ab, welche bald grün werden. Dieselben sind leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. Mit Platinchlorid entsteht keine Doppelverbindung. Das oxalsaure Salz, $\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\right)_2 O_2C_2O_2$, krystallisirt aus Alkohol oder Wasser in blendend weissen Blättchen, welche bei 155° ohne Zersetzung schmelzen. Es ist schwierig löslich in Aether.

Nitrobenzylphenylamin[1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4NO_2CH_2 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt in glänzenden spiessartigen Nadeln von goldgelber Farbe, welche bei 68° schmelzen und nicht sublimirt werden können. Es ist leicht löslich in heissem Alkohol, in Benzol und Aether, unlöslich in Wasser. Die Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Nitrobenzylchlorid, $C_6H_4NO_2CH_2Cl$, auf Anilin. Das Gemenge der beiden Körper wird einige Minuten zum Sieden erhitzt und die erhaltene dicke Masse mit Salzsäure behandelt, worauf sie zu einem grauen Krystallbrei gesteht. Wird derselbe mit verdünnter Salzsäure im Ueberschuss erwärmt, so löst sich salzsaures Anilin, während das salzsaure Salz der neuen Base zurückbleibt, welches nach längerem Waschen mit Salzsäure aus heisser Salzsäure umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet wird. Durch Zersetzen mit Natronlauge erhält man die freie Base. Dieselbe besitzt schwache basische Eigenschaften. Das salzsaure Salz, welches in weissen, in heissem Alkohol und heisser Salzsäure leicht löslichen Blättchen krystallisirt, wird durch Wasser und auch beim Erwärmen zersetzt. Das Platindoppelsalz bildet braune, glänzende Blättchen.

Amidobenzylphenylamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4NH_2CH_2 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} (C_6H_4CH_2)'' \\ C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2$, krystallisirt in seideglänzenden Schuppen, welche bei 88° schmelzen. Es färbt sich an der Luft roth und ist löslich in Wasser, Alkohol, Aether

[1]) Strakosch, Berl. chem. Ges. 6, 1056.

Digitized by Google

und Benzol. Die Base entsteht durch Behandlung des Nitrobenzylphenylamins mit Schwefelammonium. Die dabei entstehende Lösung wird mit Salzsäure versetzt, die Krystalle des salzsauren Salzes werden aus Salzsäure umkrystallisirt, und darauf wird die freie Base mit Natron ausgefällt.

Das salzsaure Amidobenzylphenylamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4NH_2CH_2 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N \,.\, 2\,HCl$, krystallisirt in glänzenden Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Salzsäure schwerer löslich sind. Das Platindoppelsalz ist amorph.

Benzylcyanamid [1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ CN \\ H \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung in durchsichtigen Platten, welche bei 33° schmelzen. Die Verbindung ist unlöslich in Alkohol und Aether.

Zu ihrer Darstellung wird Chlorcyan in eine ätherische Lösung von Benzylamin geleitet, und die von dem gleichzeitig entstandenen salzsauren Benzylamin durch Filtration befreite Lösung unter der Luftpumpe verdunstet. Das Cyanbenzylamin giebt beim Kochen mit Salzsäure Benzylharnstoff. Beim längeren Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur, oder schneller beim Erwärmen auf dem Wasserbade wird es in ein polymeres Product, das Tribenzylmelamin, $(C_6H_5CH_2)_3(CN)_3H_3N_3$, umgewandelt.

Dasselbe krystallisirt in Blättern, welche in Alkohol und Wasser löslich sind, und deren Schmelzpunkt höher als der des Cyanbenzylamids liegt. Das salzsaure Salz, $(C_6H_5CH_2)_3(CN)_3H_3N_3 \,.\, 2\,HCl$, krystallisirt in Nadeln, welche in Wasser schwer, in Salzsäure und Alkohol leicht löslich sind.

Cyanbenzylamin, $\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N\right)_2 (CN)_2$. Dasselbe bildet farblose, glänzende Krystalle, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether jedoch löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 140°. Zur Darstellung der Base wird trocknes Cyangas in eine kalt gehaltene Lösung von Benzylamin geleitet, und der nach mehreren Stunden entstehende krystallinische Niederschlag durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Das salzsaure Cyanbenzylamin bildet weisse, seideglänzende Nadeln. Mit Platinchlorid liefert es eine krystallinische Doppelverbindung.

Wird das Cyanbenzylamin längere Zeit mit Salzsäure erhitzt, so entsteht Benzyloxamid, Dibenzyloxamid und selbst Oxamid.

---

[1]) Strakosch, Berl. chem. Ges. 5, 659.

Digitized by Google

Dibenzylamin.

$$\text{Zusammensetzung: } C_{12}H_{15}N = \left.\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Das Dibenzylamin [1]) ist ein vollkommen farbloses, dickflüssiges, häufig etwas gelb gefärbtes Liquidum. Das specif. Gew. ist 1,033 bei 14°. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Bei raschem Erhitzen destilliren kleine Mengen bei einer 300° übersteigenden Temperatur unverändert über. Grössere Mengen werden bei der Destillation zersetzt. Die Darstellung des salzsauren Dibenzylamins und Trennung desselben von dem salzsauren Mono- und Tribenzylamin wurde bereits (S. 277) beschrieben. Die freie Base wird aus dem salzsauren Salz mit Natronlauge abgeschieden, mit Aether ausgezogen und dann nach dem Abdestilliren desselben der Rückstand über Schwefelsäure getrocknet. Das Dibenzylamin entsteht auch durch Erhitzen des Tribenzylamins mit Salzsäure oder mit Brom oder Jod bei Gegenwart von Wasser.

Wird das Dibenzylamin [2]) in grösseren Mengen der trocknen Destillation unterworfen, so zerfällt es unter Bildung verschiedener Producte, unter denen Toluol, Dibenzyl $C_{14}H_{14}$, Stilben $C_{14}H_{12}$ und Lophin $C_{21}H_{16}N_2$ hervorzuheben sind.

Wird salzsaures Dibenzylamin in trocknem Salzsäuregas auf 260° erhitzt, so zerfällt es allmälig in Benzylchlorür und salzsaures Benzylamin. Wird Dibenzylamin mit Jod und Wasser einige Stunden auf 140° erhitzt, so entsteht Bittermandelöl und jodwasserstoffsaures Benzylamin. Chlor und Brom wirken ähnlich. Mit Chlorcyan und Jodäthyl entstehen die gleich zu beschreibenden Producte, Cyandibenzylamin und Aethyldibenzylamin. Mit Anilin und Arsensäure bildet sich ein schön violetter Farbstoff. Das chlorwasserstoffsaure Dibenzylamin,

$$\left.\begin{matrix} (C_6H_5CH_2)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NCl,$$

bildet beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung grosse, flache Prismen, beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung dünne Blätter oder aus kleinen Warzen bestehende Krusten. Es ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, weniger in kaltem, unlöslich in Aether. Der Schmelzpunkt liegt bei 256°. Mit Platinchlorid entstehen gelbe Krystalle eines Doppelsalzes. Das bromwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix} (C_6H_5CH_2)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NBr$, krystallisirt in ziemlich grossen, sehr dünnen,

---

[1]) Limpricht, Ann. Chem. Pharm. **144**, 304. [2]) Brunner, Ann. Chem. Pharm. **151**, 133.

Digitized by Google

perlmutterglänzenden Blättern, welche bei 266° schmelzen. Das Salz ist in der Wärme leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in der Kälte, unlöslich in Aether. Das jodwasserstoffsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH_2)_2\\ H_2\end{matrix}\right\} NJ,$$

bildet flache vollkommen weisse Prismen, welche bei 224° schmelzen und dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das vorige Salz besitzen. Das salpetersaure Salz, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH_2)_2\\ H_2\end{matrix}\right\} NNO_3$, krystallisirt in flachen Prismen oder Nadeln, welche bei 186° schmelzen. Es ist schwerer löslich als die anderen Salze.

Chlordibenzylamin[1]), $\left.\begin{matrix}(C_6H_4ClCH_2)_2\\ H\end{matrix}\right\} N$. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorbenzylchlorid entstehen nach Berlin vier isomere Modificationen des Chlordibenzylamins. Die Basen sind im freien Zustande schwach gelb gefärbte, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht lösliche und nicht flüchtige Oele. Die Salze krystallisiren gut und unterscheiden sich von einander durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser und ihren verschiedenen Schmelzpunkt.

Nitrodibenzylamin[2]), $\left.\begin{matrix}(C_6H_4NO_2CH_2)_2\\ H\end{matrix}\right\} N$, bildet grosse, gelblich glänzende Blätter, welche in heissem Alkohol löslich, in Aether und Wasser unlöslich sind. Die Base schmilzt bei 93°, erstarrt wieder bei 80° und scheint unzersetzt zu destilliren. Zu ihrer Darstellung wird Nitrobenzylchlorid, $C_6H_4NO_2CH_2Cl$, mit wässerigem Ammoniak einige Zeit auf 100° erhitzt. Es entsteht ein brauner Krystallbrei, welcher ausser Nitrodibenzylamin Nitrotribenzylamin enthält. Ersteres wird beim Kochen mit Salzsäure gelöst und scheidet sich beim Erkalten aus der Lösung ab, während letzteres ungelöst bleibt. Das rohe salzsaure Nitrodibenzylamin wird aus Wasser, dann aus Alkohol umkrystallisirt und durch Zersetzen mit Natronlauge die freie Base in Form eines gelblichen, körnig-krystallinischen Niederschlags gewonnen. Das salzsaure Nitrodibenzylamin, $\left.\begin{matrix}(C_6H_4NO_2CH_2)_2\\ H_2\end{matrix}\right\} NCl$, krystallisirt in glänzenden, gelblichen Säulen, welche bei 212° schmelzen. Es ist in heissem Wasser, Alkohol und Salzsäure schwer löslich. Mit Platinchlorid entsteht ein in lichtgelben Nädelchen krystallisirendes Platindoppelsalz.

Ein mit dem Nitrodibenzylamin isomerer Körper ist noch in der Mutterlauge seines salzsauren Salzes enthalten. Das salzsaure Salz derselben bildet warzenförmige Krystallaggregate, welche bei 173° schmelzen

---

[1]) Berlin, Ann. Chem. Pharm. 151, 137. [2]) Strakosch, Berl. chem. Ges. 6, 1056.

Digitized by Google

und in heissem Wasser, Alkohol und heisser Salzsäure ziemlich leicht löslich sind. Die freie Base wird durch Natronlauge in gelben, amorphen Flocken gefällt, deren Schmelzpunkt höher als 100° liegt.

Amidodibenzylamin[1], $\left.\begin{matrix}(C_6H_4NH_2CH_2)_2\\ H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}(C_6H_4CH)''_2\\ H_5\end{matrix}\right\}N_3$, bildet atlasglänzende Nadeln oder Blätter, welche bei 106° schmelzen und von Wasser, Alkohol und Aether in der Wärme gelöst werden. An der Luft färbt sich die Base braun. Sie ist mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig, lässt sich jedoch unzersetzt destilliren. Zu ihrer Darstellung wird Nitrodibenzylamin mit Zinn und Salzsäure reducirt und aus dem salzsauren Salz die freie Base mit Natronlauge abgeschieden. Das Amidobenzylamin ist eine dreisäurige Base. Das salzsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_4(NH_2)CH_2)_2\\ H\end{matrix}\right\}N \,.\, 3\,HCl,$$

bildet weisse, glänzende Blättchen, welche in Wasser leicht, in Salzsäure schwer, in Alkohol und Aether nicht löslich sind. Das Platindoppelsalz krystallisirt in grossen, spiessartigen, rothgelben Nadeln, welche leicht löslich in heissem Wasser, schwer in Salzsäure, unlöslich in Alkohol sind. Das schwefelsaure und salpetersaure Salz bilden atlasglänzende, leicht lösliche Nadeln.

Aethyldibenzylamin[2], $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH_2)_2\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}N$. Beim Erhitzen von Dibenzylamin mit Jodäthyl und Alkohol auf 110° entsteht das jodwasserstoffsaure Salz der Base, welche in freiem Zustande ein gelbliches Oel bildet. Die freie Base giebt beim Vermischen mit Alkohol und Salzsäure, in Wasser lösliche, kleine warzenförmige Krystalle der salzsauren Verbindung.

Tolyldibenzylamin[3], $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH_2)_2\\ C_6H_4CH_3\end{matrix}\right\}N$, isomer mit Tribenzylamin. Es bildet feine Nadeln, welche zwischen 54,5 und 55° schmelzen, unlöslich in Wasser, wenig in kaltem und reichlich in siedendem Alkohol löslich sind. Zu seiner Darstellung wird ein Molecül Toluidin mit zwei Molecülen Benzylchlorid in alkoholischer Lösung auf 100° erwärmt und die beim Verdunsten des Alkohols sich abscheidenden Krystalle mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Das salzsaure Salz entsteht durch Zusammenbringen der freien Base mit alkoholischer Salzsäure und Verdunsten im Vacuum. Das Platindoppelsalz scheidet sich auf Zusatz von alkoholischem Platinchlorid zu einer Lösung von Benzylamin in Alkohol, welchem ein gleiches Volumen Aether zugemischt ist, nach und nach in kleinen orangefarbenen Krystallen ab.

---

[1]) Strakosch, Berl. Ber. 6, 1056. [2]) Limpricht, Ann. Chem. Pharm. 144, 304. [3]) Cannizaro, Ann. Chem. Pharm., Suppl. 4, 80.

Digitized by Google

Nitrosodibenzylamin[1]), $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH_2)_2\\NO\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen oder ätherischen Lösung in Tafeln, welche dem quadratischen Systeme angehören, bei rascher Krystallisation in dünnen Blättchen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; es schmilzt bei 52⁰. Das Nitrosodibenzylamin entsteht neben Bittermandelöl und Wasser bei der Destillation einer concentrirten Lösung Tribenzylamin in Alkohol mit Salpetersäure ($^1/_3$ Vol.) nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{(C_6H_5CH_2)_3\}N}_{\text{Tribenzylamin}} + NO_3H = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH_2)_2\\NO\end{matrix}\right\}N}_{\text{Nitrosodibenzylamin}} + \underbrace{C_6H_5COH}_{\text{Benzaldehyd}} + H_2O$$

Zu seiner Darstellung wird das Gemenge zuerst so lange erwärmt, bis der Retorteninhalt einige Zeit nach dem Erkalten noch ölig bleibt, dann destillirt, und das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrende Destillat, nach dem Waschen mit Wasser, aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt. In geringer Menge entsteht die Nitrosoverbindung auch bei der Destillation des salpetersauren Dibenzylamins.

Dss Nitrosobenzylamin besitzt keine basischen Eigenschaften. Durch nascirenden Wasserstoff wird es in Dibenzylamin übergeführt. Beim Behandeln mit wasserfreier Salzsäure entsteht salzsaures Dibenzylamin. Mit Brom bilden sich Substitutionsproducte des letzteren, Mono- und Dibromdibenzylamin.

Cyandibenzylamin, Dibenzylcyanamid[2]), $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH_2)_2\\CN\end{matrix}\right\}N$, entsteht beim Einleiten von Chlorcyan in eine alkoholische Lösung von Dibenzylamin neben salzsaurem Dibenzylamin, welches durch Zusatz von Aether vollständig abgeschieden werden kann. Die abfiltrirte Lösung liefert die Cyanverbindung in grossen blätterigen Krystallen, welche bei 53 bis 54⁰ schmelzen, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich sind.

Tribenzylamin.

Zusammensetzung: $C_{21}H_{21}N = \left.\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\C_6H_5CH_2\\C_6H_5CH_2\end{matrix}\right\}N.$

Die Base[3]) bildet grosse, weisse Blätter, zuweilen auch nadelförmige Krystalle, welche bei 91⁰ schmelzen. Sie ist sehr leicht löslich in Aether und siedendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und unlös-

---

1) Rhode, Ann. Chem. Pharm. **151**, 366. 2) Limpricht, Ann. Chem. Pharm. **144**, 317. 3) Limpricht, Ann. Chem. Pharm. **144**, 304. Cannizaro, ibid. **134**, 128.

Digitized by Google

lich in Wasser. Bei raschem Erhitzen ist sie in kleinen Mengen unzersetzt destillirbar, bei der Destillation grösserer Mengen entstehen complicirte Zersetzungsproducte. Die Darstellung des salzsauren Salzes wurde bereits bei dem Benzylamin beschrieben. Die freie Base wird daraus mit Natronlauge gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Beim Erhitzen des Tribenzylamins mit Brom und Wasser entsteht Benzaldehyd, Bromwasserstoff und bromwasserstoffsaures Dibenzylamin. Jod und Wasser wirken dem Brom analog. Trocknes Brom liefert unkrystallisirbare Bromproducte. Durch concentrirte Salpetersäure entstehen nicht näher charakterisirte Substanzen. Arsensäure und Anilin bilden mit Tribenzylamin einen violetten Farbstoff.

Das salzsaure Tribenzylamin zerfällt beim Erhitzen auf 250° im Salzsäurestrom in Benzylchlorid und salzsaures Dibenzylamin:

$$(C_6H_5CH_2)_3\}N + HCl = C_6H_5CH_2Cl + \left.\begin{matrix}(C_6H_5CH_2)_2\\ H_2\end{matrix}\right\} NCl.$$

Das Tribenzylamin liefert beim Erhitzen mit Jodäthyl [1]) ein bei 190° schmelzendes Jodid, welches durch Behandlung mit Silberoxyd kein Ammoniumoxydhydrat liefert, sondern in seine Componenten zerfällt. Die Salze krystallisiren gut.

Das salzsaure Tribenzylamin, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH_2)_3\\ H\end{matrix}\right\} NCl$, krystallisirt in Säulen oder Nadeln, welche in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem und leicht löslich in Alkohol sind. Das Platindoppelsalz bildet orangefarbene Nadeln. Das bromwasserstoffsaure Salz krystallisirt in Säulen, welche bei 208°, das jodwasserstoffsaure in solchen, welche bei 178° schmelzen. Das salpetersaure Tribenzylamin,

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_3CH_2)_3\\ H\end{matrix}\right\} NNO_3,$$

wird beim freiwilligen Verdunsten seiner alkoholischen Lösung in durchsichtigen Krystallen erhalten, welche bei 124° schmelzen. Dasselbe entsteht auf Zusatz von Salpetersäure zu einer alkoholischen Lösung der freien Base, oder auch beim Einleiten von salpetriger Säure in dieselbe Lösung.

Chlortribenzylamin [2]), $(C_6H_4ClCH_2)_3\}N$, krystallisirt aus Alkohol in grossen, schönen, rhombischen Prismen, welche bei 88 bis 89° schmelzen. Die Darstellung des salzsauren Salzes, welches durch Zersetzung mit Kalilauge die freie Base liefert, wurde bereits unter Chlorbenzylamin beschrieben. Das salzsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_4ClCH_2)_3\\ H\end{matrix}\right\} NCl + 2H_2O,$$

bildet grosse, wasserhelle Rhomboëder, welche in Alkohol ziemlich leicht,

---

[1]) Vasca-Lanza, Berl. chem. Ges. **7**, 82. [2]) Berlin, Ann. Chem. Pharm. **151**, 139.

Digitized by Google

in Wasser nicht löslich sind, der Schmelzpunkt liegt bei 170 bis 175°. Das Salz verwittert an der Luft und verliert sein Krystallwasser über Schwefelsäure vollständig.

Nitrotribenzylamin[1]), $(C_6H_4NO_2CH_2)_3\}N$, krystallisirt in weissen, glänzenden Nadeln, welche in heissem Alkohol sehr wenig, in Wasser und Aether unlöslich sind. Nitrobenzol und Eisessig lösen dasselbe in der Hitze. Der Schmelzpunkt liegt bei 163°. Das Nitrobenzylamin entsteht, wie bereits unter Nitrodibenzylamin angegeben wurde, durch Einwirkung von Ammoniak auf Nitrobenzylchlorid, und kann ebenfalls durch mehrstündiges Erhitzen des letzteren mit dem Nitrodibenzylamin erhalten werden. Es zeigt keine basischen Eigenschaften.

Amidotribenzylamin: $(C_6H_4(NH_2)CH_2)_3\}N = \left.\begin{matrix}(C_6H_4CH_2)''_3\\ H_6\end{matrix}\right\}N_4$.
Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in diamantglänzenden Octaedern, welche bei 136° schmelzen und unzersetzt zu destilliren scheinen. Die Base ist leicht löslich in heissem Alkohol und Aether, in Wasser nicht löslich. Zu ihrer Darstellung lässt man Zinn und Salzsäure so lange auf Nitrotribenzylamin einwirken, bis gerade Lösung eingetreten ist, fällt sogleich das Zinn mit Schwefelwasserstoff und zersetzt das salzsaure Salz mit Natronlauge. Lässt man das Reductionsgemisch zu lange auf Nitrotribenzylamin einwirken, so zerfällt dasselbe in Paratoluidin und Dibenzylamin. Das salzsaure Amidotribenzylamin besteht aus gelben Krystallnadeln, welche in Salzsäure, Alkohol und Wasser so löslich sind, dass sie nicht im Zustande vollkommener Reinheit dargestellt werden können. Das Platindoppelsalz ist ein amorpher gelber Niederschlag.

Xylylamin.

Zusammensetzung: $C_8H_{11}N = \left.\begin{matrix}(C_6H_4CH_3)CH_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N$.

Das Xylylamin ist isomer mit dem Xylidin.

Dasselbe[2]) ist ein farbloses Oel von alkalischer Reaction, welches stark nach Häringslake riecht und bei 196° siedet. Es ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung fällt aus vielen Metallsalzen Oxydhydrate.

Das Xylylamin entsteht neben Di- und Trixylylamin durch Erhitzen von Xylylchlorid, $(C_6H_4CH_3)CH_2Cl$ (erhalten durch Einwirkung von Chlor auf das Xylol des Steinkohlentheers), mit alkoholischem Ammoniak. Aus dem

---

[1]) Strakosch, Berl. chem. Ges. 6, 1056. [2]) Pieper, Ann. Chem. Pharm. 151, 129.

Digitized by Google

Gemenge kann das salzsaure Salz des Mono- und Dixylylamins mit Wasser ausgezogen werden, während die freie tertiäre Base ungelöst bleibt. Die salzsauren Salze der secundären und primären Base werden durch Umkrystallisiren aus Wasser getrennt, indem zuerst das schwerer lösliche salzsaure Dixylylamin auskrystallisirt. Aus den Salzen können die freien Basen durch Erwärmen mit Kalilauge dargestellt werden.

Das Xylylamin ist eine starke Base, welche aus der Luft Kohlensäure anzieht. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix}(C_6H_4CH_3)CH_2\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, bildet weisse, bei 185⁰ schmelzende Nadeln, welche löslich in Wasser und Alkohol sind. Das Platindoppelsalz krystallisirt in goldgelben, glänzenden Blättchen.

Dixylylamin, $\left.\begin{matrix}[(C_6H_4CH_3)CH_2]_2\\H\end{matrix}\right\}N$, ist ein gelbliches, ebenfalls nach Häringslake riechendes Oel, welches alkalisch reagirt, unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Alkohol und Aether ist. Ueber 210⁰ erhitzt, wird dasselbe zersetzt. Das chlorwasserstoffsaure Salz bildet weisse Krystallnadeln, welche bei 198⁰ schmelzen, schwer in kaltem, dagegen leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich sind. Das bromwasserstoffsaure Salz bildet zarte, bei 195 bis 196⁰ schmelzende Nadeln.

Trixylylamin[1], $[(C_6H_4CH_3)CH_2]_3\}N$, bildet ein zähes, farbloses, schwach alkalisch reagirendes Oel, welches leichter als Wasser ist. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. Bei der Destillation wird es zersetzt. Beim Erhitzen mit Brom und Wasser entsteht Toluylsäurealdehyd, $(C_6H_4CH_3)COH$, bromwasserstoffsaures Dixylylamin und Bromwasserstoffsäure, eine Zersetzung, welche der Bildung von Benzylaldehyd und bromwasserstoffsaurem Dibenzylamin aus Tribenzylamin analog ist.

Das chlorwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix}[(C_6H_4CH_3)CH_2]_3\\H\end{matrix}\right\}NCl$, bildet schneeweisse, zarte Nadeln, welche bei 212⁰ schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol.

Die hier beschriebenen Xylylamine sind, wie bereits angeführt, aus dem Xylol des Steinkohlentheers, einem Gemenge von Para- und Metaxylol dargestellt worden; es ist deshalb zweifelhaft, von welchem der beiden Xylole sich dieselben ableiten und ob sie nicht vielleicht Gemengtheile von Derivaten beider sind.

---

[1] Pieper, Ann. Chem. Pharm. **151**, 129. Jannasch, ibid. **142**, 303.

Digitized by Google

C u m i n a m i n.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{15}N = \left.\begin{matrix}(C_6H_4C_3H_7)CH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$.

Das Cuminamin [1]), isomer mit dem Cumidin, ist eine ölige, farblose Flüssigkeit, welche auch in einer Kältemischung nicht erstarrt und bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig zu sein scheint. Es beginnt bei 280° zu sieden, jedoch unter theilweiser Zersetzung. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol und Aether.

Das Cuminamin entsteht durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Thiocuminamid [2]), $C_9H_{11}CSNH_2$, und neben Di- und Tricuminamin durch Einwirkung von Ammoniak auf Cumylchlorid, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_2Cl\\C_3H_7\end{matrix}\right.$, bei einer Temperatur von 100°. Zur Trennung dieser drei Basen wird das ursprüngliche Reactionsproduct nach dem Erkalten zunächst filtrirt, wobei Chlorammonium und ein Theil der tertiären Base als Oel zurückbleibt. Das Filtrat liefert nach dem Eindampfen das salzsaure Salz der secundären und primären Base nebst einem andern Theil der tertiären Base. Durch Behandeln des zuerst abfiltrirten Chlorammoniums und des eben besprochenen Salzgemenges mit Aether wird die freie tertiäre Base in Lösung erhalten und bleibt nach dem Abdunsten des Aethers als ölige bald erstarrende Masse zurück, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Die salzsauren Salze der primären und secundären Base werden in heissem Wasser gelöst. Das salzsaure Dicuminamin krystallisirt als das schwerer lösliche zuerst aus; beim Eindampfen der Mutterlauge wird das salzsaure Cuminamin erhalten. Die freien Basen werden durch Zusatz von Ammoniak zu den concentrirten wässerigen Lösungen der Salze, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten desselben dargestellt.

Das Cuminamin ist eine starke Base, welche unter Bildung einer festen Verbindung Kohlensäure aus der Luft absorbirt. Das chlorwasserstoffsaure Salz krystallisirt in rhombischen, perlmutterglänzenden Blättern, welche leicht löslich in Wasser und Alkohol sind. Platinchlorid giebt mit der salzsauren Lösung ein in kleinen orangegelben Blättern krystallisirendes Doppelsalz.

Dicuminamin, $\left.\begin{matrix}[(C_6H_4C_3H_7)CH_2]_2\\H\end{matrix}\right\}N$, dessen Darstellung bereits beschrieben wurde, ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung zähe wird, ohne zu erstarren. Dasselbe siedet gegen 300° unter Zersetzung; es ist unlöslich in Wasser, in Alkohol und Aether dagegen löslich. Das salzsaure Salz krystallisirt in glänzenden Na-

[1]) Rossi, Compt. rend. 51, 570. Ann. Chem. Pharm., Suppl. I, 141.
[2]) Czumpelick, Berl. chem. Ges. 2, 185.

Digitized by Google

deln, welche sehr wenig löslich in kaltem, etwas mehr in siedendem Wasser und leicht löslich in Alkohol sind. Das Platindoppelsalz scheidet sich zuerst als eine braune, ölige, nach dem Erkalten harzartig aussehende Masse ab, welche bei freiwilligem Verdunsten aus Alkohol in kleinen rosenfarbenen Nadeln erhalten wird.

Tricuminamin, $[(C_6H_4C_3H_7)CH_2]_3\}N$, ist eine in weissen, glänzenden rhombischen Blättern krystallisirende Substanz, welche bei 81 bis 82° schmilzt und nach dem Schmelzen gewöhnlich lange flüssig bleibt. Die Base ist nicht unzersetzt destillirbar; sie ist leicht löslich in Aether und siedendem Alkohol, etwas löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Das chlorwasserstoffsaure Salz krystallisirt in weissen, kreuzförmig gruppirten Nadeln, welche fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol sind. Das Platindoppelsalz krystallisirt schwierig.

Diamine.

Primäre, hierher gehörige, aromatische Diamine, deren einfachstes, vom Toluol abgeleitetes Anfangsglied eine mit dem Toluylendiamin,

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3CH_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2,$$

isomere Base, das Benzylidendiamin, $\left.\begin{matrix} (C_6H_5CH)'' \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$, sein würde, sind bis jetzt nicht bekannt; jedoch existiren zahlreiche Diamine, welche als Abkömmlinge dieses Benzylidendiamins angesehen werden können. Es sind dieses die sogenannten Hydramide, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf die aromatischen Aldehyde entstehen, und deren Repräsentant das aus dem Benzaldehyd dargestellte Hydrobenzamid ist. Dasselbe, ein Diamin obiger Formel, in welchem die Ammoniakwasserstoffatome durch zwei Molecüle des in der Verbindung bereits enthaltenen Radicals C_6H_5CH'' ersetzt sind, entsteht nach folgender Gleichung:

$$3\,(C_6H_5COH) + 2\,NH_3 = (C_6H_5CH)_3''\}N_2 + 3\,H_2O.$$

Wirkt das Ammoniak auf Derivate des Benzaldehyds, z. B. auf Nitrobenzaldehyd, auf Salicylaldehyd (Oxybenzaldehyd), Methyl-Aethylsalicylaldehyd ein, so entstehen Hydramide, welche als Substitutionsproducte des Hydrobenzamids angesehen werden können, z. B.:

$$\underbrace{3\,(C_6H_4NO_2\,.\,COH)}_{\text{Nitrobenzaldehyd}} + 2\,NH_3 = \underbrace{(C_6H_4NO_2CH)_3''\}N_2}_{\text{Nitrohydrobenzamid}} + H_2O$$

$$\underbrace{3\,(C_6H_4OH\,.\,COH)}_{\text{Salicylaldehyd}} + 2\,NH_3 = \underbrace{(C_6H_4OHCH)_3''\}N_2}_{\text{Hydrosalicylamid}} + H_2O$$

$$\underbrace{3\,(C_6H_4OC_2H_5\,.\,COH)}_{\text{Aethylsalicylaldehyd}} + 2\,NH_3 = \underbrace{(C_6H_4OC_2H_5CH)_3''\}N_2}_{\text{Hydroäthylsalicylamid.}} + H_2$$

Digitized by Google

Wenn statt des Ammoniaks ein substituirtes Amin auf die betreffenden Aldehyde einwirkt, so entstehen Verbindungen, welche den S. 201 beschriebenen Diaminen analog sind und ausser dem betreffenden Aldehydradical noch eins oder mehrere Kohlenwasserstoffradicale enthalten, z. B.:

$$\underbrace{2\,(C_6H_5COH)}_{\text{Benzaldehyd}} + \underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right)}_{\text{Anilin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH)_2''\\(C_6H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Dibenzylidendiphenyl-diamin}} + 2\,H_2O$$

$$\underbrace{2\,(C_6H_5COH)}_{\text{Benzaldehyd}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_3CH_3\\H_4\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Toluylendiamin}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH)_2''\\(C_6H_3CH_3)''\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Dibenzylidentoluylen-diamin.}} + 2\,H_2O$$

Alle diese Verbindungen besitzen nur sehr schwache basische Eigenschaften, gehen jedoch, mit Ausnahme des Hydrosalicylamids, durch Erhitzen in stark basische Körper gleicher Zusammensetzung über, eine Reaction, welche vielleicht auf ähnlichen Ursachen beruht, wie die von Hofmann aufgefundene Umwandlung des Methylanilins in Toluidin etc. (siehe S. 219).

Im Anschluss an die eben besprochenen Verbindungen soll eine Classe von Diaminen beschrieben werden, welche sich von zwei Molecülen Ammoniak ableiten, in denen drei Atome Wasserstoff durch ein dreiwerthiges aromatisches Radical ersetzt sind.

Die einfachste vom Toluol abgeleitete dieser Basen, welche das dreiwerthige Radical $(C_6H_5C)''' = (C_6H_5CH_3 - H_3)$ enthält, das Benzenyldiamin, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5C)'''\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$, ist bis jetzt nicht für sich dargestellt; es sind jedoch Abkömmlinge derselben bekannt, welche durch Substitution ihres Ammoniakwasserstoffs durch ein- oder mehrwerthige Kohlenwasserstoffradicale entstehen und von denen bereits einige beim Phenylendiamin und Toluylendiamin beschrieben sind (siehe S. 251 und 261).

Die dem Benzenyldiphenylamin homologe Verbindung, das Phenylacetdiamin, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH_2C)'''\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$, welche dem Aethylbenzol, $C_6H_5CH_2CH_3$, entspricht, ist dagegen dargestellt. Auch existiren mehrere Abkömmlinge derselben.

Sämmtliche dieser Verbindungen sind wohl charakterisirte Basen und bilden meist gut krystallisirende Salze. Ihre Bildungsweisen werden bei der Einzelbeschreibung der Base angeführt werden.

Digitized by Google

Diamine mit zweiwerthigen Radicalen.

Hydrobenzamid (Tribenzylidendiamin).

Zusammensetzung: $C_{21}H_{18}N_2 = (C_6H_5CH)_3'' \} N_2$.

Dasselbe wurde zuerst im Jahre 1836 von Laurent [1]) dargestellt. Es krystallisirt in farblosen rhombischen Octaedern, welche meist keilförmig verlängert sind. Es ist geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung schmeckt nach gebrannten Mandeln. Es ist nicht giftig.

Das Hydrobenzamid entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Benzaldehyd [1]), auf Essigsäurebenzoläther [2]), $C_6H_5CH \begin{cases} OCOCH_3 \\ OCOCH_3 \end{cases}$, und auf Chlorobenzol [3]), $C_6H_5CHCl_2$. Zu seiner Darstellung wird Bittermandelöl mit concentrirter wässeriger Ammoniaklösung in einem geschlossenen Gefässe in Berührung gelassen oder mit siedender Ammoniaklösung gemischt. Im ersten Falle erstarrt das Oel nach 24 bis 48, im zweiten nach 6 bis 8 Stunden zu einer krystallinischen Masse, welche nach Befreiung von dem noch unzersetzten Oel zerstossen, mit wenig Aether gewaschen und dann aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird.

Das Hydrobenzamid verbindet sich nur schwierig mit Säuren; es nimmt jedoch drei Molecüle trockne Salzsäure auf und bildet damit einen sehr unbeständigen Körper. Seine Umwandlungen sind theilweise sehr eingehend studirt. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit Flamme. Bei mehrstündigem Erhitzen [4]) auf 120 bis 130° erleidet es eine merkwürdige Umwandlung, indem die dem Hydrobenzamid isomere Base, das Amarin, entsteht. Bei der trocknen Destillation wird ausser diesem noch eine andere Base, das Lophin [5]) gebildet. Beim Kochen mit wässerigem Kali wird ebenfalls Amarin [5]) erhalten; mit alkoholischem Kali entsteht Benzaldehyd und Ammoniak. Beim Schmelzen [6]) mit Kali entstehen zwei wenig untersuchte stickstofffreie Körper, das Benzostilbin und Benzolon. Bei der Einwirkung von Chlor [7]) auf Hydrobenzamid entsteht ein Oel von der Zusammensetzung $C_{21}H_{18}N_2Cl_2$, welches bei der Destillation unter Bildung von Chlorhydrobenzamid, $C_{21}H_{17}N_2Cl$, und anderen chlorhaltigen Producten zersetzt wird. Chromsäure oxydirt das Hydrobenzamid zu Bittermandelöl und Benzoësäure. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Benzaldehyd und

---

[1]) Laurent, Ann. Chem. Pharm. 21, 130. [2]) Wicke, Ann. Chem. Pharm. 102. 356. [3]) Engelhardt, Ann. Chem. Pharm. 110, 77. [4]) Bertagnini, Ann. Chem. Pharm. 88, 127. [5]) Fownes. Ann. Chem. Pharm. 54, 363. [6]) Rochleder, Ann. Chem. Pharm. 41, 93. [7]) Müller, Ann. Chem. Pharm. 111, 144.

Digitized by Google

Chlorammonium. Durch Einwirkung von Blausäure [1]) und Salzsäure auf Hydrobenzamid, welches mit Alkohol übergossen ist, bildet sich Hydrocyanbenzid, $C_{23}H_{17}N_3$. Durch Erhitzen mit Jodäthyl [2]) entsteht das jodwasserstoffsaure Salz einer Ammoniumbase, welches durch Kochen mit Silberoxyd ein Ammoniumoxydhydrat liefert. Von Substitutionsproducten ist nur das Trinitrohydrobenzamid etwas genauer bekannt.

Trinitrohydrobenzamid [3]), $(C_6H_4NO_2CH)_3\}N_2$, krystallisirt aus siedendem Alkohol in weissen, aus dünnen glänzenden Nadeln bestehenden Flocken. Dieselben sind unlöslich in Wasser, Aether, Terpentinöl und auch in siedendem Alkohol nur schwierig löslich. Durch längeres Kochen der alkoholischen Lösung wird das Trinitrohydrobenzamid in Nitrobenzoylwasserstoff und Ammoniak umgewandelt. Salzsäure beschleunigt die Zersetzung, welche bei Zusatz von viel Salzsäure schon in der Kälte von statten geht. Beim Erhitzen auf 125 bis 150° oder beim Kochen mit Kalilauge entsteht das isomere Trinitroamarin. Durch Chromsäure entsteht Nitrobenzoesäure.

Zur Darstellung des Trinitrohydrobenzamids wird ein Theil Nitrobenzoylwasserstoff mit 4 bis 5 Theilen starkem wässerigen Ammoniak gemischt und nach vierundzwanzigstündigem Stehen der Mischung das gebildete Trinitroamarin zunächst mit kaltem, später mit warmem Alkohol gewaschen, und endlich das zurückbleibende weisse Pulver aus Alkohol umkrystallisirt. Statt den Nitrobenzoylwasserstoff mit wässerigem Ammoniak zu mischen, kann man auch alkoholisches anwenden, oder in das zum Schmelzen erhitzte Nitroproduct trocknes Ammoniakgas einleiten.

Dibenzylidendiphenyldiamin: $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_7H_6)_2{''}\end{matrix}\right\}N_2$.

Diese Verbindung wurde zuerst von Laurent und Gerhardt [4]) dargestellt, Benzoylanilid genannt und ihr die Formel $C_{13}H_{12}N$ beigelegt. Später wurde dieselbe von Schiff [5]) genauer untersucht. Sie entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Benzoylwasserstoff und scheint auch durch Erhitzen von Anilin mit Benzoin, $C_{14}H_{12}O_2$, gebildet zu werden. Im ersteren Falle wird ihre Entstehung durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right)}_{\text{Anilin}} + \underbrace{2\,C_6H_5COH}_{\text{Benzoylwasserstoff.}} = \left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_6H_5CH)_2{''}\end{matrix}\right\}N_2 + 2\,H_2O$$

---

[1]) Beilstein u. Reinecke, Ann. Chem. Pharm. 136, 169. [2]) Borodine, Ann. Chem. Pharm. 110, 78. [3]) Bertagnini, Ann. Chem. Pharm. 79, 272. [4]) Laurent und Gerhardt, Compt. rend. des trav. de chim. 1850, 113. Ann. Chem. Pharm. 76, 302. [5]) Schiff, Ann. Chem. Pharm., Suppl. 3, 353.

Digitized by Google

Nach Schiff ist dieselbe eine gelbe krystallinische Masse ohne Geruch und Geschmack. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie verbindet sich nicht mit Säuren und wird aus ihrer Lösung in concentrirter Salzsäure durch Ammoniak unverändert wieder abgeschieden. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird Anilin und Benzoylwasserstoff regenerirt; mit Brom entsteht Tribromanilin. Sie verbindet sich mit Jodmethyl.

Das Dibenzylidendiphenyldiamin wird in zugeschmolzenen Gefässen bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Monaten, beim Erhitzen auf 180 bis 200^0 nach 10 Stunden in einen basischen Körper von gleicher Zusammensetzung umgewandelt. Derselbe ist eine braune glasartige Substanz, welche in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Salze bildet. Die Platinverbindung hat die Formel:

$$\left(\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_7H_6)_2\\H\end{matrix}\right\} N_2Cl\right)_2 . PtCl_4.$$

Diese basische Verbindung steht wahrscheinlich im gleichen Verhältnisse zum Dibenzylidendiphenylamin, wie das Amarin zum Hydrobenzamid.

Dibenzyliden-Ditolylamin[1], $\left.\begin{matrix}(C_6H_4CH_3)_2\\(C_7H_6)_2''\end{matrix}\right\} N_2$.

Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Bittermandelöl auf Toluidin und ist ein gelber krystallinischer Körper, welcher in siedendem Wasser schmilzt. Es hat keine basischen Eigenschaften, liefert jedoch durch langsames Erhitzen auf 160^0 gelbe bei 120 bis 125^0 schmelzende Krystallnadeln, welche sich mit Säuren und Metallchloriden verbinden.

Dibenzylidentoluylendiamin[1], $\left.\begin{matrix}C_6H_3CH_3\\(C_6H_5CH)_2''\end{matrix}\right\} N_2$.

Dasselbe ist isomer mit Hydrobenzamid und entsteht durch Erhitzen von α-Toluylendiamin mit Benzaldehyd auf 100^0; es bildet in reinem Zustande eine gelbliche krystallinische Masse; bei allmäliger Abscheidung aus ätherhaltigem Alkohol kleine glänzende Blättchen, welche bei 122 bis 128^0 schmelzen. Die Verbindung besitzt keine basischen Eigenschaften, wandelt sich jedoch beim Erhitzen auf 140 bis 150^0 in einen basischen Körper gleicher Zusammensetzung um, welchen Schiff für Amarin hält.

---

[1]) Schiff, Ann. Chem. Pharm. **140**, 98.

Digitized by Google

Amarin, $C_{21}H_{18}N_2$.

Die Base wurde fast gleichzeitig von Laurent[1]) und Fownes[2]) entdeckt. Sie krystallisirt aus Alkohol in glänzenden sechsseitigen Säulen, welche bei 100° schmelzen und beim Erkalten zu strahligen Rosetten oder einer glasigen Masse erstarren. Die Verbindung ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; sie wirkt giftig. In ganz trocknem Zustande wird sie beim Reiben stark electrisch. Das Amarin entsteht aus dem Hydrobenzamid durch Erhitzen[3]) auf 120 bis 150° und durch längeres Kochen mit Kalilauge. Es bildet sich ausserdem durch trockne Destillation des schwefligsauren Benzoylwasserstoffammoniaks[4]) und durch directe Einwirkung von Ammoniak auf Bittermandelöl. Zur Darstellung aus Hydrobenzamid kocht man dasselbe am besten einige Stunden mit Kalilauge oder erhitzt 3 bis 4 Stunden auf 120 bis 150°. Das entstandene Product wird in Schwefelsäure oder Salzsäure gelöst, die Lösung, wenn nöthig, mit Thierkohle entfärbt, die freie Base mit Ammoniak ausgefällt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Wird das Amarin der Destillation unterworfen, so entsteht ausser Lophin und Ammoniak ein nach Benzol riechendes Oel. Durch Chromsäure wird das Amarin zu Benzoesäure oxydirt. Beim Erhitzen mit Jodäthyl entsteht Diäthylamarin.

Das Amarin bildet mit einem Aeq. Säure gut krystallisirende Salze. Chlorwasserstoffsaures Amarin, $C_{21}H_{19}N_2Cl$, krystallisirt aus der heissen, wässerigen Lösung in kleinen glänzenden Nadeln, welche im Vacuum über Schwefelsäure ihr Krystallwasser verlieren. Das Salz ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser, selbst heissem. Es schmeckt bitter und ist unzersetzt destillirbar. Das Platindoppelsalz bildet gelbe Krystalle. Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Amarin mit Jodäthyl und bildet weisse, seideartige, lange concentrisch oder fächerformig gruppirte Nadeln. Das salpetersaure Salz, $C_{21}H_{19}N_2NO_3$, ist schwer löslich in Wasser; es scheidet sich aus der heissen Lösung in kleinen, wenig glänzenden Krystallen ab. Schwefelsaures Amarin[5]), $(C_{21}H_{19}N_2)_2 . O_2SO_2 + 7H_2O$, bildet monokline Krystalle, welche in Wasser mässig löslich sind.

Diäthylamarin[6]), $C_{21}H_{16}(C_2H_5)_2N_2$, scheidet sich aus der ätherischen Lösung in schönen Krystallen, schiefen rhombischen Prismen, ab, welche zwischen 110 und 115° schmelzen und beim Abkühlen erst bei 70° erstarren. Die Base ist fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich

---

[1]) Berz. Jahresber. **25**, 537. [2]) Ann. Chem. Pharm. **54**, 363. [3]) Bertagnini, Ann. Chem. Pharm. **88**, 127. [4]) Gössmann, Ann. Chem. Pharm. **93**, 329. [5]) Groth, Ann. Chem. Pharm. **152**, 122. [6]) Borodine, Ann. Chem. Pharm. **110**, 78.

Digitized by Google

in Alkohol und ebenfalls in Aether. Zu ihrer Darstellung wird 1 Aeq. Amarin mit etwas mehr als 1 Aeq. Jodäthyl auf 80 bis 100° erhitzt und das Reactionsproduct in 60proc. Alkohol gelöst. Die rothbraune Lösung giebt zuerst weisse, lange Nadeln von jodwasserstoffsaurem Amarin, dann dicke, schief rhombische, gelb gefärbte Prismen des jodwasserstoffsauren Diäthylamarins, welche durch Auslesen von den ersten Krystallen getrennt werden. Nach dem Umkrystallisiren wird die alkoholische Lösung zur Darstellung der freien Base mit Kali erhitzt, und dieselbe durch Umkrystallisiren gereinigt. Das Diäthylamarin bildet gut krystallisirende Salze. Das salzsaure Salz bildet schief rhombische, dicke Prismen, welche leicht löslich in heissem Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether sind. Das jodwasserstoffsaure Salz wird ebenfalls in grossen, stark lichtbrechenden Krystallen erhalten. Es ist leichter löslich in Alkohol und Wasser, als das entsprechende Amarinsalz, fast unlöslich in Aether.

Trinitroamarin[1]), $C_{21}H_{15}(NO_2)_3N_2$, bildet beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung weisse, harte, krystallinische Warzen; aus der heiss gesättigten Lösung scheidet es sich als weisses Pulver ab. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, und nur in siedendem ein wenig löslich. Es ist ebenfalls löslich in siedendem Alkohol und Aether, wird jedoch am besten von einem Gemenge derselben aufgenommen. Die Lösungen schmecken stark bitter. Das Trinitroamarin entsteht durch Kochen von Trinitrohydrobenzamid mit Kalilauge, oder durch Erhitzen desselben auf 125 bis 150°. Zur Darstellung wird das Trinitrohydrobenzamid am besten mit verdünnter Kalilauge (1 Vol. Lauge von 1,47 specif. Gew. und 50 Vol. Wasser) gekocht, die nach dem Erkalten spröde braune Masse in ätherhaltigem Alkohol gelöst, mit Salzsäure das salzsaure Salz gefällt, und dieses nach dem Waschen mit lauwarmem Alkohol durch alkoholisches Ammoniak zersetzt. Der nach dem Verjagen des Alkohols bleibende Rückstand wird mit Wasser vom Chlorammonium befreit, und das Trinitroamarin aus Alkohol umkrystallisirt. Das salzsaure Salz, $C_{21}H_{15}(NO_3)_3N_2 . HCl$, wird auf Zusatz von Salzsäure zur alkoholischen Lösung in schönen glänzenden Nadeln krystallisirt erhalten. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol. Platinchlorid und Quecksilberchlorid geben mit der Lösung krystallinische Niederschläge. Das salpetersaure Salz krystallisirt aus kochendem Alkohol in kleinen Nadeln.

[1]) Bertagnini, Ann. Chem. Pharm. 79, 275.

Digitized by Google

Lophin (Pyrobenzolin), $C_{21}H_{16}N_2$.

Dasselbe [1]) entsteht bei der trocknen Destillation von Hydrobenzamid, Amarin, Di- und Tribenzylamin und von gewissen schwefel- und stickstoffhaltigen Abkömmlingen des Bittermandelöls, des sogenannten Benzoylazotids und Benzenazosulfürs, und kann ausserdem durch Destillation von schwefligsaurem Benzoylwasserstoff-Ammoniak erhalten werden. Das Lophin krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen Nadeln mit einem eigenthümlichen, dem Caffeïn ähnlichen Glanze, welche anfangs durchsichtig sind und später opalisiren. Beim raschen Erkalten seiner Lösung wird es pulverförmig abgeschieden. Es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, selbst kochendem, kaum löslich in kaltem Alkohol und Aether, dagegen etwas löslich in kochenden Flüssigkeiten, wie Alkohol, Terpentinöl und Steinöl. Das beste Lösungsmittel ist siedendes alkoholisches Kali, mit welchem es stundenlang, ohne Zersetzung zu erleiden, gekocht werden kann.

Das Lophin schmilzt bei 265° (Gössmann und Atkinson), 260 bis 270° (Brunner) und lässt sich unzersetzt sublimiren.

Zu seiner Darstellung aus Hydrobenzamid wird dieses der Destillation unterworfen. Es destillirt zuerst Ammoniak und ein flüchtiges Oel über, während in der Retorte ein sehr hochsiedendes Product zurück bleibt, welches das Lophin enthält. Dasselbe bleibt beim Behandeln der erkalteten Masse mit Aether ungelöst. — Das Lophin liefert beim Kochen mit Salpetersäure Trinitrolophin. Mit Brom entsteht unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure ein aus Alkohol und Aether in schön gelben Krystallen anschiessendes Bromproduct, welches beim Erhitzen und durch Wasser zersetzt wird.

Das Lophin ist eine schwache Base und bildet nur mit starken Säuren Salze, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol sind; sie bilden beim Umkrystallisiren basische Salze. Das salzsaure Salz scheidet sich aus der mit Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung der freien Base in kleinen, bei 155° schmelzenden Krystallwarzen ab. Das Platindoppelsalz, $(C_{21}H_{16}N_2HCl)_2PtCl_4 + 5H_2O$, entsteht durch Vermischen der Lösungen von Platinchlorid und salzsaurem Lophin als gelber krystallinischer Niederschlag. Das jodwaserstoffsaure Lophin, $C_{21}H_{16}N_2 . HJ$, bildet ebenfalls grosse Nadeln, das salpetersaure Salz, $C_{21}H_{16}N_2HNO_3 + H_2O$, feine leichte Blättchen. Mit salpetersaurem Silber bildet das Lophin Doppelsalze.

---

[1]) Laurent, Ann. Chem. Pharm. **52**, 375. **62**, 103. Berz. Jahresber. **25**, 533. Fownes, Ann. Chem. Pharm. **54**, 365. Brunner, Ann. Chem. Pharm. **151**, 135. Gössmann, Ann. Chem. Pharm. **93**, 329. Gössmann und Atkinson, Ann. Chem. Pharm. **97**, 283.

Digitized by Google

Hydrosalicylamid[1]), Salhydramid, $(C_6H_4OH \, . \, CH)_3'' \} N_2$.

Dasselbe krystallisirt in triklinen Prismen, welche sehr wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol sind, sich aber leicht in 50 Theilen siedendem Alkohol auflösen. Es schmilzt gegen 300° zu einer braunen Flüssigkeit und verkohlt bei höherer Temperatur. Zur Darstellung des Hydrosalicylamids wird eine alkoholische Lösung von Salicylaldehyd mit Ammoniak gesättigt, oder letzteres direct in Salicylaldehyd eingeleitet und die entstandenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt.

Das Hydrosalicylamid wird durch Kalilauge und schwache Säuren in der Wärme unter Bildung von Ammoniak und Kaliumsalicylaldehyd oder Salicylaldehyd zersetzt; von kalten Alkalien und Säuren wird es nicht angegriffen. Mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium entstehen schwefelhaltige Derivate des Salicylaldehyds. Mit Blausäure bildet es ein dem Hydrocyanbenzid analoges Product, das Hydrocyansalid.

Das Hydrosalicylamid bildet mit verschiedenen Metallen salzartige Verbindungen; solche Salze, welche Blei, Kupfer und Eisen enthalten sind von Ettling dargestellt worden.

Trichlorhydrosalicylamid[2]), $(C_6H_3ClOH \, . \, CH)_3\} N_2$, entsteht durch Einwirkung von trocknem Ammoniak auf Chlorsalicylsäurealdehyd, $C_6H_3ClOH \, . \, COH$; es krystallisirt aus wasserfreiem Alkohol oder Aether in irisirenden Schuppen.

Tribromhydrosalicylamid[2]), $(C_6H_3BrOH \, . \, CH)_3\} N_2$, entsteht auf dieselbe Weise, wie die Chlorverbindung, aus Bromsalicylaldehyd,

$$C_6H_3BrOH \, . \, COH,$$

und ist demselben in seinen Eigenschaften und Umsetzungen sehr ähnlich.

Salicylanilid[3]), $\left.\begin{matrix}(C_6H_4OHCH)_2'' \\ (C_6H_5)_2\end{matrix}\right\} N_2$,

Dasselbe entsteht beim Erwärmen von Anilin und Salicylaldehyd. Es wird nach Schischkoff aus seiner alkoholischen Lösung in gelben Krystallen erhalten, während es nach Schiff eine röthliche oder braungelbe, ölige Flüssigkeit bildet, welche geruchlos und von bitterem Geschmack ist. Es hat keine basischen Eigenschaften. Durch Säuren wird es allmälig in Salicylaldehyd und Anilinsalz zerlegt. Das Hydrosalicylanilid bildet, analog dem Hydrosalicylamid, salzartige Metallverbindungen, welche

---

[1]) Cahours, Jahresber. d. Chem. 1847/48, 581. Herrlein, Journ. pr. Chem, **32**, 68. Ettling, Ann. Chem. Pharm. **29**, 309. **35**, 261. Laurent, Revue scientif. **16**, 393. [2]) Piria, Ann. chim. et. phys. **69**, 309. [3]) Schischkoff, Ann. Chem. Pharm. **104**, 373. Schiff, Ann. Chem. Pharm. **150**, 193. Haarmann, Berl. chem. Ges. **6**, 338.

Digitized by Google

durch Einwirkung von Anilin auf die Metallderivate des Salicylaldehyds dargestellt werden können.

Das Kupfersalz, welches ein olivengrünes Krystallpulver bildet, entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Kupfersalicylaldehyd,

$$[C_6H_4(COH)]O_2Cu.$$

Durch Einwirkung eines Diamins, z. B. Toluylendiamin, auf Kupfersalicylaldehyd entsteht ebenfalls ein Kupfersalz als dunkelgrünes krystallinisches Pulver. — Analog dem Anilin wirkt Aethylanilin auf Salicylaldehyd unter Bildung von Hydrosalicyl-Aethylanilid ein.

Hydroäthylsalicylamid [1]), $(C_6H_4OC_2H_5CH)_3''\} N_2$.

Dasselbe entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Aethylsalicylaldehyd, $C_6H_4OC_2H_5 . COH$; es krystallisirt aus heissem Alkohol, wie es scheint unter geringer Zersetzung, in kleinen, glänzenden, schiefen Prismen. Es ist schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Salzsäure, jedoch ganz unlöslich in kalter Natron- oder Kalilauge. Auf dem Wasserbade schmilzt es zu einem farblosen Oel, beim Erhitzen auf 160 bis 165° wird es in eine Base von gleicher Zusammensetzung, das Aethylsalidin, umgewandelt. Dasselbe ist ein amorphes Pulver, welches mit Salzsäure ein ebenfalls amorphes Salz bildet, während das Platindoppelsalz als schwach krystallinischer Niederschlag erhalten werden kann.

Durch Einwirkung von Aethylsalicylaldehyd [2]) auf Anilin oder Aethylanilin entstehen Verbindungen, welche dem Hydrosalicylanilid entsprechen.

Anishydramid [3]), $C_{24}H_{24}N_2O_3 = (C_6H_4OCH_3CH)_3''\} N_2$.

Dasselbe krystallisirt in harten Prismen, welche gegen 120° schmelzen und einen schwachen Geruch besitzen. Es ist unlöslich in Wasser, dagegen löslich in siedendem Alkohol, Aether und warmer Salzsäure. Das Anishydramid entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Anissäurealdehyd, und wird am besten durch längeres Stehenlassen des letzteren mit 5 Vol. gesättigter wässeriger Ammoniaklösung erhalten. Das Anisaldehyd verwandelt sich dabei allmälig in eine krystallinische Masse von Anishydramid, welches durch Pressen zwischen Fliesspapier gereinigt wird. — Durch Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure bildet sich ein dem Hydrocyanbenzid analoger Körper. Durch Erhitzen auf 170° geht das Anishydramid in eine isomere Verbindung, das

Anisin [4]), über. Dasselbe krystallisirt in durchsichtigen Säulen, ist schwer löslich in siedendem Wasser, wenig löslich in Alkohol und

---

[1]) Perkin, Ann. Chem. Pharm. **145**, 308. [2]) Schiff, Ann. Chem. Pharm. **150**, 195. [3]) Cahours, Ann. Chem. Pharm. **56**, 309. [4]) Bertagnini, Ann. Chem. Pharm. **88**, 128.

Digitized by Google

Aether. Die Lösung reagirt stark alkalisch und besitzt einen bitteren Geschmack. Mit Säuren entstehen krystallisirbare Salze. Das salzsaure Salz, $C_{24}H_{24}N_2O_3 . HCl + 2^1/_2 H_2O$, krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln, welche bei 100° das Krystallwasser verlieren. Das Salz ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Mit Platinchlorid bildet es ein in orangegelben Blättchen krystallisirendes Doppelsalz.

Diamine mit dreiwerthigen Radicalen.

Benzenylphenyldiamin[1], $\left.\begin{matrix} C_7H_5''' \\ C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$.

Dasselbe krystallisirt in kleinen Blättchen oder körnigen Krusten, welche bei 111 bis 112° schmelzen. Es ist wenig löslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether. Das salzsaure Salz der Base bildet sich durch Erhitzen von Benzonitril, C_6H_5CN, oder von Thiobenzamid, $C_6H_5CSNH_2$, mit salzsaurem Anilin, in letzterem Falle unter Bildung von Schwefelwasserstoff. Die beiden Reactionen vollziehen sich im Sinne folgender Gleichungen:

I.

$$C_6H_5CN + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl = \left.\begin{matrix} C_6H_5C \\ C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2HCl.$$

II.

$$C_6H_5CSNH_2 + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl = \left.\begin{matrix} C_6H_5C \\ C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2HCl + H_2S.$$

Die Salze des Benzenylphenyldiamins krystallisiren nur theilweise. Das salzsaure Salz ist ein in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlöslicher Syrup. Das oxalsaure Salz bildet Nadeln; das salpetersaure Warzen. Beide sind in kaltem Wasser wenig löslich.

Benzenyldiphenyldiamin[2], $\left.\begin{matrix} C_7H_5''' \\ (C_6H_5)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N_2$,

wurde bereits von Gerhardt dargestellt. Dasselbe bildet kleine Nadeln, welche bei 144° schmelzen. Es ist sehr zersetzlich, wird an der Luft

[1]) Bernthsen, Berl. chem. Ges. 9, 429. [2]) Gerhardt, Ann. Chem. Pharm. 108, 217. Wallach, Berl. chem. Ges. 8, 313. Bernthsen, ibid. 9, 429.

Digitized by Google

feucht und zerfällt schon beim Erhitzen mit Alkohol unter Bildung von Benzanilid. Das Benzenyldiphenyldiamin entsteht durch Einwirkung von Anilin auf das Imidchlorid des Benzanilids, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CCl)''\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}N$, welches durch Behandlung von Benzanilid mit Fünffach-Chlorphosphor gewonnen wird, nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5CCl)''\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\ H_2\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}(C_6H_5C)'''\\ (C_6H_5)_2\\ H\end{matrix}\right\}N_2 + HCl.$$

Ausserdem lässt es sich durch Erhitzen des vorhin beschriebenen Benzenylphenyldiamins mit salzsaurem Anilin darstellen, wie folgende Gleichung zeigt:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5C\\ C_6H_5\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\ H_3\end{matrix}\right\}NCl = \left.\begin{matrix}C_6H_5C\\ (C_6H_5)_2\\ H\end{matrix}\right\}N_2 + NH_4Cl.$$

Es entsteht daher auch bei der Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Thiobenzamid und Benzonitril.

Benzenyltolyldiamin[1], $\left.\begin{matrix}(C_6H_5C)'''\\ C_6H_4CH_3\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$, krystallisirt in durchsichtigen Täfelchen, welche bei 99 bis 99,5° schmelzen. Es verhält sich gegen Lösungsmittel wie das Benzenylphenyldiamin. Die Base entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Toluidin auf Benzonitril, neben dem gleich zu beschreibenden Benzenylditolyldiamin, welches ein sehr schwer lösliches salzsaures Salz bildet, daher leicht von Benzenyltolyldiamin zu trennen ist. Das oxalsaure Benzenyltolyldiamin bildet kleine weisse, in Alkohol und Wasser ziemlich leicht, in Aether nicht lösliche Nadeln. Das salpetersaure Salz krystallisirt in weissen, langen, in Wasser ziemlich löslichen Nadeln.

Benzenylditolyldiamin[1], $\left.\begin{matrix}(C_6H_5C)'''\\ (C_6H_4CH_3)_2\\ H\end{matrix}\right\}N_2$, dessen Bildung bei der vorigen Verbindung bereits erwähnt wurde, bildet schwach gelbliche, dicke Prismen. Es ist in Alkohol und Aether viel weniger löslich, als die vorige Verbindung. Die Base schmilzt bei 131 bis 132° und sublimirt bei höherer Temperatur. Das salzsaure Platindoppelsalz bildet eine hellgelbe amorphe Masse.

---

[1]) Bernthsen, Berl. chem. Ges. 9, 429.

Digitized by Google

Phenylacetdiamin [1]), $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH_2C)'''\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$.

Dasselbe wird aus seinen Salzen durch Erwärmen mit Kalilauge in Gestalt von Oeltröpfchen abgeschieden, welche beim Erkalten krystallinisch erstarren. Die Base wird beim Lösen in Wasser oder Alkohol zersetzt und kann auch durch Umkrystallisiren aus Aether nicht vollkommen rein erhalten werden. Sie schmilzt annähernd bei 83 bis 89°; sie zieht aus der Luft Kohlensäure an. Das unterschwefligsaure Salz des Phenylacetdiamins entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Thioalphatoluylsäureamid (Thiophenylacetamid), $C_6H_5CH_2CSNH_2$, unter dem gleichzeitigen Einfluss von Sauerstoff der Luft. Seine Bildung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2(C_6H_5CH_2CSNH_2) + 2NH_3 + 4O = (C_8H_{10}N_2) . H_2S_2O_3.$$

Die Entstehung dieses Salzes geht bereits beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Benzylcyanür, $C_6H_5CH_2CN$, vor sich. Die Base lässt sich ausserdem durch Einwirkung Schwefel entziehender Mittel, z. B. Quecksilberchlorid auf ein Gemisch von Thioalphatoluylsäureamid und Ammoniak darstellen, wie folgende Gleichung zeigt:

$$C_6H_5CH_2CSNH_2 + 2NH_3 + HgCl_2 = HgS + \left.\begin{matrix}(C_6H_5CH_2C)'''\\H_3\end{matrix}\right\}N_2 . HCl + NH_4HCl.$$

Die Salze des Phenylacetdiamins krystallisiren theilweise gut. Das schwefelsaure Salz, durch Verdampfen des unterschwefligsauren Salzes mit Schwefelsäure dargestellt, bildet beim Erkalten der concentrirten wässerigen Lösung eine strahlig krystallinische Masse, welche sehr hygroskopisch ist. Das saure schwefelsaure Salz krystallisirt in grossen, durchsichtigen, in Wasser und Alkohol ungemein löslichen Tafeln. Das neutrale oxalsaure Salz bildet weisse Nadeln oder Prismen, welche in Alkohol schwer, in Wasser, besonders warmem, leicht löslich sind. Das saure oxalsaure Salz krystallisirt in Gruppen verfilzter Nadeln und ist in Alkohol leichter löslich als das neutrale. Das salzsaure Salz ist nicht krystallisirbar. Das essigsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in schönen, glänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln, welche bei 192 bis 193° schmelzen. Das Salz entsteht durch Zersetzung des unterschwefligsauren Phenylacetdiamins mit essigsaurem Blei. Durch Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid entsteht das schön krystallisirende salzsaure Platindoppelsalz. Das unterschwefligsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in langen, weissen, spröden Nadeln, aus Wasser in dicken, oft hohlen Prismen. Es ist in Aether kaum, in Alkohol und kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser dagegen leicht löslich.

---

[1]) Bernthsen, Berl. chem. Ges. 8, 1319. 9, 429.

Digitized by Google

Diphenylacetdiamin, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH_2C)''' \\ C_6H_5 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$, bildet kleine, weisse Nädelchen oder Blättchen, welche ungefähr bei 128 bis 129° schmelzen. Es ist sehr wenig löslich in Wasser, ausserordentlich löslich dagegen in Alkohol und Aether. Beim Sublimiren bilden sich lange Nadeln. Die Base entsteht analog dem Phenylbenzenyldiamin durch Erhitzen von Thioalphatoluylsäureamid oder Benzylcyanid mit salzsaurem Anilin.

Die meisten Salze können nicht krystallisirt erhalten werden. Das salzsaure Salz bildet noch nach wochenlangem Stehen ein in Wasser wenig lösliches Oel, ebenso das Platindoppelsalz. Das oxalsaure Salz ist jedoch krystallisirbar.

Tolylphenylacetdiamin, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH_2C)''' \\ C_6H_4CH_3 \\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$, entsteht analog der Phenylverbindung durch Einwirkung von salzsaurem Toluidin auf Thioalphatoluylsäureamid oder Benzylcyanid. Es krystallisirt aus Alkohol in dicken, gut ausgebildeten Prismen, welche dem triklinen System anzugehören scheinen. Dieselben sind wenig löslich in Wasser, ungemein leicht löslich in Alkohol und Aether; sie schmelzen bei 118 bis 119° und sublimiren bei höherer Temperatur. Die Salze krystallisiren besser, als diejenigen der phenylhaltigen Base. Das salzsaure Salz bildet anscheinend cubische Krystalle; es ist in kaltem Wasser wenig löslich. Das Platindoppelsalz krystallisirt in gelben Prismen. Auch das salpetersaure und essigsaure Salz krystallisiren.

Digitized by Google

Amine der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} (Diphenylgruppe).

Die Amine der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} enstehen durch dieselben allgemeinen Reactionen, wie diejenigen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}; für einzelne, z. B. das Benzidin oder Diamidodiphenyl sind jedoch besondere Bildungsweisen aufgefunden worden. Auch in ihren Reactionen zeigen sie ein den früher beschriebenen aromatischen Aminen durchaus analoges Verhalten.

Monamine.

Amidodiphenyl.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{11}N = \left.\begin{matrix} C_6H_5C_6H_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$

Das Amidodiphenyl ist in zwei isomeren Modificationen bekannt.

Paramidodiphenyl, Xenylamin.

Das Paramidodiphenyl[1]) wurde von Hofmann unter den höher siedenden, bei der Anilinfabrikation entstehenden, basischen Oelen aufgefunden und als Xenylamin beschrieben. Schultz und Osten zeigten, dass diese Base identisch mit dem Paramidodiphenyl ist.

Das Amidodiphenyl krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, glänzenden Blättchen, welche bei 48 bis 49° schmelzen (das Xenylamin schmilzt nach Hofmann bei 45°). Es ist leicht löslich in kaltem und warmem Alkohol, sowie in Aether, löst sich schwer in kaltem, jedoch leichter in heissem Wasser.

Die Base entsteht durch Reduction von Paranitrodiphenyl (Schmelzpunkt 113°). Die Nitroverbindung wird am besten mit Zinn und Salz-

---

[1]) Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1862, 344. Compt. rend. **55**, 901. Schultz, Ann. Chem. Pharm. **174**, 212. Osten, Berl. chem. Ges. **7**, 170.

Digitized by Google

säure reducirt, das Zinndoppelsalz mit Schwefelwasserstoff oder mit Natronlauge zersetzt, und die freie Base mit Wasserdämpfen überdestillirt. Soll das Amidodiphenyl aus den höher siedenden Anilinölen dargestellt werden, so verwendet man das über 330° siedende Product, welches eine braune, klebrige, kaum bewegliche Flüssigkeit darstellt und ein Gemenge von Xenylamin und einer anderen, später zu beschreibenden Base, dem Paranilin, $C_{12}H_{14}N_2$, ist. Zur Trennung dieser Basen wird das Product mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und das schwer lösliche schwefelsaure Amidodiphenyl von dem leicht löslichen schwefelsauren Paranilin durch Krystallisation geschieden.

Das Amidodiphenyl erzeugt dem Anilin ähnliche Derivate. Durch Einwirkung von Jodäthyl und Jodmethyl lässt sich daraus eine tertiäre Base und eine Ammoniumbase darstellen. Mit salpetriger Säure entsteht Diazoamidodiphenyl. Brom, Jod, Chlor wirken unter Bildung von schwarzen unkrystallisirbaren Producten auf Amidodiphenyl ein.

Die Salze des Amidodiphenyls krystallisiren gut. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_8C_6H_4\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, bildet kleine farblose Blättchen, welche in kaltem und heissem Wasser löslich sind. Das schwefelsaure Amidodiphenyl, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5C_6H_4\\H_3\end{matrix}\right\}N\right)_2 O_2SO_2$, durch Behandlung der freien Base mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt, krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen, welche schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind. Das oxalsaure Salz, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5C_6H_4\\H_3\end{matrix}\right\}N\right)_2 O_2C_2O_2$, bildet lange, weisse Nadeln, welche in Alkohol, in kaltem und heissem Wasser leicht löslich sind. Das salpetersaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_5C_6H_4\\H_3\end{matrix}\right\}NNO_3$, bildet in kaltem und heissem Wasser leicht lösliche, perlmutterglänzende Blättchen. Das salzsaure Amidodiphenyl-Platinchlorid,

$$\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5C_6H_4\\H_3\end{matrix}\right\}NCl\right)_2 . PtCl_4,$$

krystallisirt in gelben Blättchen, welche schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich sind.

Amidonitrodiphenyl[1]) (Paranitroparamidodiphenyl),

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_8NO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N,$$

krystallisirt aus Alkohol in sehr kleinen, lebhaft roth gefärbten Nadeln, welche nach Fittig bei 160°, nach Schultz bei 198° schmelzen und sich bei höherer Temperatur, theilweise unter Zersetzung, verflüchtigen. Es löst sich leicht in Alkohol, besonders in siedendem, und ist in kaltem wie heissem Wasser so gut wie unlöslich. Zu seiner Darstellung wird

[1]) Fittig, Ann. Chem. Pharm. **124**, 279. Schultz, ibid. **174**, 222.

Digitized by Google

Dinitrodiphenyl (Schmelzpunkt nach Fittig 213°, nach Schultz 233°) in alkoholischer Lösung in der Kälte mit Schwefelwasserstoff behandelt, da sich beim Erwärmen auch das später zu beschreibende Diamidodiphenyl bildet. Der nach dem Verdampfen des Alkohols erhaltene Rückstand wird mit Wasser, in dem sich nur das etwa gebildete Diamin löst, ausgekocht, bis Schwefelsäure keine Fällung mehr erzeugt, dann in Salzsäure gelöst, vom Schwefel abfiltrirt und aus dem salzsauren Salz das Amidonitrodiphenyl mit Ammoniak ausgefällt. Dasselbe zeigt keine basischen Eigenschaften. Durch Oxydation mit Chromsäure und Essigsäure entsteht Paranitrobenzoësäure. Durch Ueberführung in die Diazoverbindung und Zersetzen des Diazoperbromids mit Alkohol entsteht Paranitroparabromdiphenyl (Schmelzpunkt 173°).

Isoamidonitrodiphenyl [1]) (Paramidonitrodiphenyl), $\left.\begin{matrix}C_{12}H_8NO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt aus Alkohol, in welchem es leicht löslich ist, in kurzen, rothen Säulen, welche bei 97 bis 98° schmelzen. Es ist fast unlöslich in Wasser. Mit Säuren liefert das Isoamidonitrodiphenyl gut krystallisirende Salze. Zur Darstellung der Base wird Isodinitrodiphenyl (Schmelzpunkt 93,5°) in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff reducirt, der nach dem Verdampfen des Alkohols bleibende Rückstand mit Salzsäure aufgenommen, die Base aus der salzsauren Lösung mit Ammoniak gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_8NO_2\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, krystallisirt in langen, weissen Nadeln. Durch Zersetzung des aus dem Isoamidonitrodiphenyl entstehenden Perbromids der Diazoverbindung mit Alkohol entsteht Paranitrobromdiphenyl (Schmelzpunkt 65°).

Diäthylamidodiphenyl [2]) (Diäthylxenylamin), $\left.\begin{matrix}C_6H_5C_6H_4\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt in langen, weissen Nadeln, welche unter 100° schmelzen und bei höherer Temperatur ohne Zersetzung flüchtig sind. Die Base ist leicht löslich in Aether, ziemlich leicht in Alkohol und unlöslich in Wasser. Sie entsteht durch wiederholte Behandlung von Xenylamin mit Jodäthyl und Silberoxyd. Das jodwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_9\\(C_2H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}NJ$, krystallisirt in Tafeln. Das salzsaure Platinchlorid-Diäthylamidodiphenyl bildet Prismen. Das bromwasserstoffsaure Salz ist sehr leicht löslich. Wird das Diäthylamidodiphenyl mit Jodmethyl (Jodäthyl wirkt nicht mehr darauf ein) behandelt, so entsteht das Jodür einer Ammoniumbase,

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_9\\(C_2H_5)_2\\CH_3\end{matrix}\right\}NJ,$$

[1]) Schultz, Ann. Chem. Pharm. 174, 225. [2]) Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1862, 345. Compt. rend. 55, 781, 901.

Digitized by Google

welches mit Silberoxyd eine stark alkalische Lösung der freien Base liefert. Das salzsaure Platindoppelsalz derselben, $\left(\left.\begin{matrix}C_{12}H_9\\(C_2H_5)_2\\CH_3\end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4$, bildet schwer lösliche nadelförmige Krystalle.

Amidodiphenyl.

Das Amidodiphenyl entsteht durch Reduction des bei 37° schmelzenden Nitrodiphenyls [1]) (wahrscheinlich Orthonitrodiphenyl) mit Zinn und Eisessig. Die Base schmilzt bei 44 bis 45° und liefert gut krystallisirende Salze. Wird das Amidodinitrodiphenyl mit Zinn und Salzsäure reducirt, so entsteht ein Chloramidodiphenyl, welches bei 48° schmilzt. Dasselbe liefert ebenfalls gut krystallisirende Salze, welche jedoch sehr leicht unter Verlust ihrer Säure zersetzt werden.

Diamine.

Diamidodiphenyl.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{12}N_2 = \left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\H_4\end{matrix}\right\} N_2$ oder $\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{matrix}$.

Das Diamidodiphenyl ist in zwei isomeren Modificationen dargestellt, welche den beiden bekannten Dinitrodiphenylen entsprechen.

Benzidin, Diparamidodiphenyl.

Das Benzidin [2]) wurde zuerst von Zinin durch Einwirkung von reducirenden Mitteln auf Azobenzol und Azoxybenzol dargestellt. Fittig wies die Identität desselben mit dem aus Dinitrodiphenyl erhaltenen Diamidodiphenyl nach.

Das Benzidin krystallisirt aus der heissen, wässerigen Lösung in farblosen, glänzenden Schuppen, welche zwischen 118 und 119° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen theilweise unter Zersetzung sublimiren. Es ist wenig löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser, noch leichter in Alkohol und Aether. Die Lösungen besitzen einen scharfen, alkalischen, pfefferartigen Geschmack. Das Benzidin [3]) liefert mit oxydirenden Substanzen sehr empfindliche Farbenreactionen. Von übermangansaurem Kali wird es blau gefärbt, während mit Chromsäure ein schwarzer, mit Chlor ein rother Körper entsteht.

Das Benzidin entsteht durch Einwirkung von Säuren auf Hydrazo-

[1]) H. Lüddens, Berl. chem. Ges. **8**, 870. [2]) Zinin, Ann. Chem. Pharm. **85**, 328. Berz. Jahresber. 1847, 593. Fittig, Ann. Chem. Pharm. **124**, 280. [3]) Schultz, Ann. Chem. Pharm. **174**, 226.

Digitized by Google

benzol[1]), daher auch durch Reduction von Azoxybenzol und Azobenzol in saurer Lösung, indem der Entstehung des Benzidins die Bildung von Hydrazobenzol vorausgeht. Die folgenden Gleichungen mögen diese Bildungsweise erläutern:

$$\underbrace{C_{12}H_{10}N_2O}_{\text{Azoxybenzol}} + 2\,H = \underbrace{C_{12}H_{10}N_2}_{\text{Azobenzol.}} + H_2O$$

$$\underbrace{C_{12}H_{10}N_2}_{\text{Azobenzol}} + 2\,H = \underbrace{C_{12}H_{10}N_2H_2}_{\text{Hydrazobenzol.}}$$

$$\underbrace{C_{12}H_{10}N_2H_2}_{\text{Hydrazobenzol}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\H_4\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Benzidin.}}$$

Das beste Reductionsmittel für das Azobenzol ist schweflige Säure[2]), welche dasselbe direct in schwefelsaures Benzidin umwandelt. Auch rauchende Salzsäure[3]) führt beim Erhitzen auf 115^0 die Azoverbindung in Benzidin über. Das Benzidin entsteht ferner durch Reduction von Dinitrodiphenyl[4]), $C_{12}H_8(NO_2)_2$ (Schmelzpunkt 233^0), und endlich bei der Einwirkung von Natriumamalgam[5]) auf eine Essigsäure enthaltende alkoholische Lösung von Nitrobenzol.

Zur Darstellung des Benzidins nach Zinin wird Azobenzol in alkoholischer Lösung so lange mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis die anfangs orangefarbene Lösung gelb geworden ist, darauf wird die Flüssigkeit erhitzt, vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt, und die beim Erkalten auskrystallisirenden silberglänzenden Krystallblätter in Alkohol gelöst. Die Lösung wird mit Schwefelsäure versetzt, und das gut ausgewaschene schwefelsaure Benzidin mit kaustischem Ammoniak zerlegt. Zur Darstellung aus Dinitrodiphenyl wird nach Fittig die ammoniakhaltige alkoholische Lösung nach anhaltender Behandlung mit Schwefelwasserstoff zur Trockne verdampft, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, und aus dieser Lösung mit verdünnter Schwefelsäure das schwer lösliche schwefelsaure Benzidin gefällt, welches durch Ammoniak zerlegt wird.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzidin wird nach Noble[6]) Azobenzol regenerirt. Nach Griess[7]) bilden sich Tetrazoderivate des Diphenyls (siehe Diazoverbindungen). Mit Jodäthyl[8]) entsteht jodwasserstoffsaures Diäthylbenzidin (S. 310). Beim Behandeln mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure bildet sich Chinon. Die Salze des Benzidins krystallisiren theilweise gut; sie werden durch kohlensaure und kaustische Alkalien weiss gefällt. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\H_6\end{matrix}\right\}NCl_2$, krystallisirt

---

[1]) Jahresber. d. Chem. 1863, 424. Chem. News. 8, 29. [2]) Zinin, Jahresber. d. Chem. 1852, 627. [3]) Jahresber. d. Chem. 1864, 438. [4]) Fittig, Ann. Chem. Pharm. 124, 280. [5]) Werigo, Ann. Chem. Pharm. 135, 176. [6]) Ann. Chem. Pharm. 98, 253. [7]) Jahresber. 1866, 460. [8]) P. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 115, 365.

Digitized by Google

in dünnen, rhombischen, glänzenden, an der Luft unveränderlichen Blättchen. Es ist leicht löslich in Wasser, noch leichter in Alkohol, jedoch fast unlöslich in Aether. Das Platindoppelsalz, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\H_6\end{matrix}\right\} NCl_2 \, . \, PtCl_4$, bildet ein glänzendes, gelbes, krystallinisches Pulver, welches in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether fast unlöslich ist. Beim Kochen mit Wasser wird es zersetzt. Mit Quecksilberchlorid bildet das salzsaure Benzidin ebenfalls ein in glänzenden Blättern krystallisirendes Doppelsalz. Das salpetersaure Salz krystallisirt in rectangulären Tafeln, ist in Wasser leicht löslich und wird durch concentrirte Salpetersäure zerstört. Schwefelsaures Benzidin, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\H_6\end{matrix}\right\} N_2O_2SO_2$, ist in siedendem Wasser und Alkohol fast unlöslich; es wird daher aus nicht zu verdünnten Lösungen der Base durch Schwefelsäure als mattes, weisses Pulver gefällt. Das phosphorsaure Salz, fast ebenso schwer löslich wie das schwefelsaure, fällt, je nach der Verdünnung der Lösungen, in feinen Schuppen oder als Krystallmehl nieder. Das oxalsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\H_6\end{matrix}\right\} N_2O_2C_2O_2,$$

krystallisirt in Büscheln von feinen Nadeln und ist ebenfalls schwer löslich in Wasser und Alkohol. Das essigsaure, weinsaure und benzoesaure Benzidin krystallisiren gut.

Dibrombenzidin [1]), Dibromdiamidodiphenyl, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_6Br_2\\H_4\end{matrix}\right\} N_2$, entsteht durch Reduction von Dibromdinitrodiphenyl mit Zinn und Salzsäure.

Es setzt sich aus der alkoholischen Lösung in kleinen, zu halbkugelförmigen Aggregaten vereinigten Krystallen ab. Es ist vollständig unlöslich in Wasser, schmilzt bei 89° und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Entwickelung von Bromwasserstoff und Abscheidung von viel Kohle.

Die Verbindung zeigt schwächere basische Eigenschaften als das Benzidin; das salzsaure Salz, welches aus der heissen Lösung der Base in verdünnter Salzsäure durch concentrirte Salzsäure gefällt wird, bildet kleine farblose Prismen und zersetzt sich beim Lösen in Wasser. Auch das Platindoppelsalz lässt sich nicht aus Wasser umkrystallisiren.

Nach Werigo [2]) entsteht bei der Einwirkung von Brom auf Azobenzol ebenfalls ein Dibrombenzidin. Dasselbe krystallisirt in schwach gelben, goldglänzenden Nadeln, welche bei ungefähr 205° schmelzen.

---

[1]) Fittig, Ann. Chem. Pharm. 132, 207. [2]) Ann. Chem. Pharm. 135, 176.

Digitized by Google

Dinitrobenzidin[1]), Dinitrodiamidodiphenyl, $\left.\begin{matrix} C_{12}H_6(NO_2)_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$,

wird durch Kochen von Dinitroacetobenzidin, $\left.\begin{matrix} C_{12}H_6(NO_2)_2 \\ (CH_3CO)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$, mit Kalilauge dargestellt. Es ist unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Aether und siedendem Alkohol und setzt sich aus der alkoholischen Lösung in grösseren kantharidenartig schillernden Krystallen ab. Es schmilzt noch nicht bei 300° und lässt sich bei höherer Temperatur sublimiren. Durch Einwirkung von Reductionsmitteln zerfällt es in Benzidin und Ammoniak. Das salzsaure Salz krystallisirt in glänzenden, dunkelgelben Blättchen; es ist sehr leicht zersetzlich.

Diäthylbenzidin[2]), Diäthyldiamidodiphenyl, $\left.\begin{matrix} C_{12}H_8 \\ (C_2H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$.

Die Base ist eine feste krystallinische Verbindung, welche bei 65° schmilzt und bei 60° wieder erstarrt. Das jodwasserstoffsaure Salz derselben entsteht durch Erhitzen von Benzidin mit Jodäthyl in alkoholischer Lösung auf 100°; das Salz liefert durch Fällung mit Ammoniak die freie Base. Die Salze krystallisiren gut. Das salzsaure Diäthylbenzidin-Platinchlorid ist ein schwer löslicher krystallinischer Körper. Mit Jodäthyl liefert das Diäthylbenzidin das jodwasserstoffsaure Salz einer neuen Base, des schön krystallisirenden

Teträthylbenzidins, $\left.\begin{matrix} C_{12}H_8 \\ (C_2H_5)_4 \end{matrix}\right\} N_2$, welches bei 85° schmilzt und bei 80° wieder erstarrt. Mit Säuren liefert diese Base ebenfalls gut krystallisirende Salze. Wird Teträthylbenzidin mit Jodmethyl (die Einwirkung von Jodäthyl ist sehr wenig energisch) behandelt, so entsteht das jodwasserstoffsaure Salz des Teträthyldimethyldiammoniumoxydhydrats,

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_8 \\ (C_2H_5)_4 \\ (C_2H_3)_2 \end{matrix}\right\} N_2J_2,$$

welches schwer löslich in Alkohol ist und aus heissem Wasser in langen Nadeln krystallisirt. Durch Einwirkung von Silberoxyd auf die wässerige Lösung entsteht daraus eine stark alkalische Flüssigkeit, welche gut krystallisirende Salze liefert. Das Platindoppelsalz, $\left.\begin{matrix} C_{12}H_8 \\ (C_2H_5)_4 \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} N_2Cl_2PtCl_4$, krystallisirt aus siedender concentrirter Salzsäure in schönen Nadeln.

Diphenylin.

Die Base[3]) krystallisirt aus Alkohol in grossen, glänzenden Blättern, welche bei 53° schmelzen. Sie ist schwer löslich in kaltem, leichter in

[1]) Strakosch, Berl. chem. Ges. 5, 236. [2]) P. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 115, 365. [3]) G. Schultz, Berl. chem. Ges. 9, 547.

Digitized by Google

kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Oxydationsmittel greifen die Base leicht an. Zu ihrer Darstellung wird Isoamidonitrodiphenyl (siehe S. 306) mit Zinn und Salzsäure reducirt, und aus dem Zinndoppelsalz die freie Base auf gewöhnlichem Wege dargestellt. Das schwefelsaure und salpetersaure Salz krystallisiren in glänzenden Blättchen, das phosphorsaure in langen Nadeln.

Das salzsaure Salz bildet ebenfalls Blättchen.

Diamidodiphenylmethan[1], $\left.\begin{matrix}C_{13}H_{10}\\H_4\end{matrix}\right\} N_2$.

Abkömmling von Diphenylmethan, $C_6H_5CH_2C_6H_5$. Die Base entsteht durch Reduction von Dinitrodiphenylmethan, $C_{13}H_{10}(NO_2)_2$ (Schmelzpunkt 183°). Sie krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen perlmutterglänzenden Blättchen, welche dem Benzidin täuschend ähnlich sind und bei 85° schmelzen. Das salzsaure Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol; es krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in kleinen, weissen Blättchen. Das schwefelsaure Salz bildet glänzende, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Krystallblättchen. Ein Diamin, welches zu dem Diamidodiphenylmethan in nahem Verhältnisse steht, ist das Diamidobenzophenon[2] (Flavin), $\left.\begin{matrix}C_{13}H_{10}O\\H_4\end{matrix}\right\} N_2$. Dasselbe entsteht durch Reduction von Dinitrobenzophenon und bildet lange, hellgelbe, in Wasser unlösliche Nadeln, welche bei 165° schmelzen.

Diamidodibenzyl[3], $\left.\begin{matrix}C_{14}H_{12}\\H_4\end{matrix}\right\} N_2$.

Abkömmling von Dibenzyl, $C_6H_5CH_2 . C_6H_5CH_2$. Die Base krystallisirt aus heissem Wasser in völlig farblosen, glänzenden Schuppen, welche bei 132° schmelzen und in höherer Temperatur fast unzersetzt sublimiren. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, leicht in Alkohol.

Zu seiner Darstellung wird Dinitrodibenzyl, $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$ (Schmelzpunkt 166 bis 167°), mit Zinn und Salzsäure reducirt, die Base aus der vom Zinn befreiten Lösung mit Ammoniak gefällt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Die Salze, durch Auflösen der freien Base in den betreffenden Salzen dargestellt, krystallisiren gut. Das salzsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_{12}\\H_6\end{matrix}\right\} N_2Cl_2,$$

bildet farblose, kleine Nadeln, welche löslich in Wasser und Alkohol,

[1]) Doer, Berl. chem. Ges. 5, 795. [2]) Doer, Berl. chem. Ges. 5, 797. Laurent u. Chancel, Jahresber. d. Chem. 1847 u. 1848, 667. [3]) Stelling u. Fittig, Ann. Chem. Pharm. 137, 262. Leppert, Berl. chem. Ges. 9, 14.

Digitized by Google

schwer löslich in concentrirter Salzsäure sind. Das Platindoppelsalz,

$$\left(\left.\begin{matrix}C_{14}H_{12}\\H_6\end{matrix}\right\} N_2Cl_2\right).PtCl_4,$$

krystallisirt in prachtvollen, goldglänzenden, concentrisch vereinigten Nadeln, welche leicht zersetzlich sind. Das schwefelsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_{12}\\H_6\end{matrix}\right\} N_2O_2SO_2,$$

bildet ein weisses krystallinisches Pulver, welches schwer löslich in Wasser ist. Das neutrale oxalsaure Diamidodibenzyl, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_{12}\\H_6\end{matrix}\right\} N_2O_2C_2O_2$, ist ein in Wasser ziemlich schwer lösliches krystallinisches Pulver, während das saure Salz grosse, durchsichtige, prismatische Krystalle bildet.

Das chromsaure Salz krystallisirt in ziemlich grossen, goldgelben, stark glänzenden Nadeln.

Diamidobenzyltoluol [1]), $\left.\begin{matrix}C_{14}H_{12}\\H_4\end{matrix}\right\} N_2$.

Die Base leitet sich von dem Kohlenwasserstoff, $C_6H_5CH_2.C_6H_4CH_3$, ab und entsteht durch Reduction von Dinitrobenzyltoluol, $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$, mit Zinn und Salzsäure. Die freie Base bildet nach dem Abscheiden aus dem salzsauren Salz durch Kali ein weisses krystallinisches Pulver, welches in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Die Lösungen färben sich leicht braun.

Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_{12}\\H_6\end{matrix}\right\} N_2Cl_2$, krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in Nadeln oder Blättchen. Das schwefelsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix}C_{14}H_{12}\\H_6\end{matrix}\right\} N_2O_2SO_2,$$

scheidet sich aus der heissen alkoholischen Lösung in langen farblosen Nadeln ab.

Amine der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-16}.

Es sind nur Derivate des Stilbens, $C_{14}H_{10}$, nämlich das Nitroamidostilben und das Diamidostilben bekannt.

Nitroamidostilben [2]), $\left.\begin{matrix}C_{14}H_{10}NO_2\\H_2\end{matrix}\right\} N$, entsteht durch Reduction von Dinitrostilben, $C_{14}H_{10}(NO_2)_2$, mit Schwefelammonium; es krystallisirt aus heissem Nitrobenzol in purpurrothen Blättchen, welche in Nitrobenzol

---

[1]) Zinke, Berl. chem. Ges. **5**, 683. **7**, 982. [2]) Strakosch, Berl. chem. Ges. **6**, 328.

Digitized by Google

leicht, dagegen schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser sind. Es schmilzt bei 229 bis 230° und sublimirt bei höherer Temperatur. Das Nitroamidostilben ist eine schwache Base. Aus seiner Lösung in heisser Salzsäure krystallisirt das salzsaure Salz in langen, seideglänzenden, gelblichen Nadeln. Dieselben werden durch Wasser zersetzt, können jedoch aus Alkohol, welchem etwas Salzsäure zugesetzt ist, umkrystallisirt werden.

Diamidostilben, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_{10}\\H_4\end{matrix}\right\} N_2$, krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden Blättchen, welche an der Luft braun werden. Es schmilzt bei 170° ebenfalls unter Bräunung und sublimirt in höherer Temperatur in weissen Nadeln. Es ist schwer löslich in Benzol, Aether und Wasser, wird dagegen von Alkohol leicht aufgenommen. Zu seiner Darstellung wird Dinitrostilben mit alkoholischem Schwefelammonium im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt, nach dem Verdunsten des Alkohols die Base mit Salzsäure ausgezogen und das salzsaure Salz mit Kali zersetzt. Das salzsaure Diamidostilben krystallisirt in grossen, weissen Blättchen, welche leicht in heissem Wasser und Salzsäure, schwer in Alkohol löslich sind. Das schwefelsaure Salz bildet nadelförmige Krystalle, welche in verdünnter Schwefelsäure und Wasser leicht löslich sind. Das salpetersaure Salz scheidet sich in gelben, körnigen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Krystallen ab.

Anhang zu den Aminen der Diphenylgruppe.

Carbazol, Imidodiphenyl.

Zusammensetzung: $C_{12}H_9N = \left.\begin{matrix}(C_6H_4C_6H_4)''\\H\end{matrix}\right\} N$.

Das Carbazol[1]) wurde von Graebe und Glaser in dem rohen Anthracen aufgefunden. Graebe betrachtet die Base als Diphenyl, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch das zweiwerthige Radical $(NH)''$ ersetzt sind, und bezeichnet sie dem entsprechend als Imidodiphenyl.

Das Carbazol bildet weisse Blättchen oder Tafeln, welche dem reinen Anthracen sehr ähnlich sind. Es schmilzt bei 238°, siedet bei 338° (corr. 351,5°) und lässt sich beim Erwärmen sublimiren. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Chloroform, jedoch wenig in der Kälte; am besten eignen sich Kohlenwasserstoffe wie Xylol zum Umkrystallisiren.

[1]) Graebe u. Glaser, Ann. Chem. Pharm. **163**, 343. Graebe, Ann. Chem. Pharm. **167**, 125.

Digitized by Google

Das Carbazol entsteht bei der Destillation von Anilin mit Kalk [1]) und beim Durchleiten von Anilin, Diphenylamin oder Methyldiphenylamin [2]) durch eine glühende Röhre, in den beiden ersten Fällen nach folgenden Gleichungen:

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right) = C_{12}H_9N + 2H + NH_3.$$

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N = C_{12}H_9N + 2H.$$

Bei der Bildung aus Methyldiphenylamin entstehen, wie bereits angeführt wurde (S. 195) verschiedene Nebenproducte.

Zur Darstellung des Carbazols dienen die zwischen 300 und 360° siedenden Destillationsproducte des Steinkohlentheers. Dieselben enthalten etwas mehr als die Hälfte an Carbazol, welches entweder durch Umkrystallisiren aus über 100° siedenden Steinkohlentheerölen rein erhalten, oder besser durch Zusatz von Pikrinsäure (1,5 des angewandten Rohmaterials) zu dieser Lösung zuerst in die Pikrinsäureverbindung übergeführt wird. Die beim Erkalten dieser Lösung sich abscheidenden rothen Nadeln der Pikrinsäureverbindung werden abfiltrirt, mit Theerölen gewaschen und durch anhaltendes Kochen mit wässerigem Ammoniak zerlegt. Das so erhaltene Carbazol, welches gewöhnlich schwach bräunlich gefärbt ist, kann durch einmaliges Umkrystallisiren aus Theerölen oder Alkohol vollkommen farblos erhalten werden.

Das Carbazol hat keine basischen Eigenschaften; es bildet keine Salze. Es ist ein sehr beständiger Körper und widersteht vielen sonst kräftig wirkenden Reactionsmitteln. Von Salzsäure wird es selbst beim Erhitzen auf 300° nicht verändert. Von verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen, von concentrirter wird es schon in der Kälte mit rein gelber Farbe gelöst, jedoch beim Verdünnen mit Wasser zum grössten Theil unverändert wieder ausgefällt. Beim Erwärmen der Schwefelsäurelösung entstehen Sulfosäuren. Wird die Lösung des Carbazols in Schwefelsäure mit einer Spur Salpetersäure, Chromsäure, Chlor oder anderen oxydirenden Substanzen versetzt, so färbt sie sich intensiv grün. Salpetersäure und Carbazol bilden Mono- oder Dinitrocarbazol. Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf eine Lösung von Carbazol in Schwefelkohlenstoff bilden sich wesentlich Tetrabrom- oder Tetrachlorcarbazol. Durch Erwärmen von Carbazol mit Jodwasserstoff bei Gegenwart von Phosphor auf 200 bis 250°, entsteht eine wasserstoffreichere basische Verbindung, das Carbazolin. Andere Reductionsmittel bewirken keine Veränderung. Durch Einwirkung von Chloracetyl oder Essigsäureanhydrid wird ein Atom Wasserstoff des Carbazols durch

---

[1]) Braun u. Greiff, Berl. chem. Ges. 5, 276. [2]) Graebe, Berl. chem. Ges. 7, 49.

Digitized by Google

Acetyl ersetzt. Jodäthyl wirkt nicht ein. Mit Pikrinsäure entsteht ein Additionsproduct. Beim Ueberleiten von Carbazol über glühenden Zinkstaub oder Natronkalk findet keine Veränderung statt, auch nicht beim Schmelzen mit Kali oder beim Erhitzen mit einer alkoholischen Kalilösung auf 300°. Beim Glühen mit Kalikalk wird ein kleiner Theil unter Bildung von Ammoniak zersetzt.

Carbazol-Pikrinsäure, $C_{12}H_9N . C_6H_2(NO_2)_3OH$, deren Darstellung bereits beschrieben wurde, krystallisirt in grossen, rothen Säulen, welche bei 182° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen zum Theil sublimiren. Die Verbindung ist in der Kälte wenig löslich in Benzol und absolutem Alkohol, in der Wärme ziemlich reichlich. Das beste Lösungsmittel sind die hochsiedenden Theeröle. Durch einen grossen Ueberschuss des Lösungsmittels, besonders von Alkohol, tritt Zersetzung ein. Wasser und Alkalien zerlegen die Verbindung in ihre Componenten.

Acetylcarbazol, $C_{12}H_8(C_2H_3O)N$, krystallisirt aus Wasser in feinen, weissen Nadeln, aus verdünntem Alkohol in länglichen, platten Säulen. Es schmilzt bei 69° und lässt sich über 330°, jedoch unter erheblicher Zersetzung, destilliren. Es ist wenig löslich in Wasser, selbst in siedendem, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Zu seiner Darstellung werden am besten gleiche Theile Carbazol und Essigsäureanhydrid auf 226 bis 240° erhitzt, worauf die gebildete Substanz aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird.

Das Acetylcarbazol liefert mit Pikrinsäure eine der Carbazol-Pikrinsäure analoge Verbindung.

Carbazolin, $C_{12}H_{15}N$. Dasselbe krystallisirt in seideglänzenden, weissen, flachen Nadeln oder Säulen, welche bei 99° schmelzen und schon unter 100° sublimiren. Es siedet bei 296 bis 297°, ist auch mit den Wasserdämpfen flüchtig und besitzt beim Erwärmen einen eigenthümlichen stechenden Geruch. Seine Dampfdichte ist = 6,06 (ber. 5,99). In Wasser löst sich Carbazolin nur sehr wenig, dagegen sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Zu seiner Darstellung werden 6 Grm. Carbazol, 2 Grm. Phosphor und 7 bis 8 Grm. Jodwasserstoffsäure 8 bis 10 Stunden auf 220 bis 240° erwärmt, der Röhreninhalt zur Lösung des jodwasserstoffsauren Carbazolins mit Wasser gekocht, filtrirt, die Lösung mit Natronlauge oder Ammoniak gefällt und die freie Base, nach dem Waschen mit Wasser, aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Carbazolin wird erst bei hoher Temperatur zersetzt. Oxydirende Substanzen wirken sehr leicht unter Bildung von noch nicht untersuchten Oxydationsproducten auf das Carbazolin ein. Durch Salpetersäure (1,45 specif. Gewicht) entstehen unter heftiger Reaction Nitroverbindungen. Jodäthyl und Chloracetyl bilden eine Aethyl- und Acetylverbindung. Wirkt Jodwasserstoffsäure bei 300 bis 360° auf Carbazolin ein, so entsteht unter Ammoniakbildung ein Kohlenwasserstoff, $C_{12}H_{10}$.

Digitized by Google

Das Carbazolin bildet Salze, welche sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol sind; es ist jedoch eine schwache Base, so dass die Lösung in Essigsäure beim Verdampfen die freie Base zurücklässt.

Das chlorwasserstoffsaure Salz, $C_{12}H_{15}N.HCl$, scheidet sich beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine Auflösung von Carbazolin in absolutem Aether zuerst als syrupartige Masse aus, welche allmälig krystallinisch erstarrt. Das Salz ist an trockner Luft beständig; es löst sich ausserordentlich leicht in Wasser, Alkohol und Benzol, wenig in absolutem Aether und Schwefelkohlenstoff. Beim Erhitzen auf 250 bis 300° verwandelt es sich in das unten beschriebene Hydrocarbazol. Das bromwasserstoffsaure Carbazolin, $C_{12}H_{15}N \,.\, HBr$, durch Lösen von Carbazolin in Bromwasserstoffsäure dargestellt, krystallisirt in Tafeln, welche in Aether kaum, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Es liefert beim Erhitzen ebenfalls Hydrocarbazol. Das jodwasserstoffsaure Salz, $C_{12}H_{15}N.HJ$, bildet ebenfalls Tafeln; es zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die Bromwasserstoffverbindung.

Hydrocarbazol, $C_{12}H_{13}N$, bildet weisse undeutliche Krystalle, welche bei etwa 120° schmelzen. Es siedet bei 325 bis 330°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser. Es riecht sehr unangenehm, ähnlich dem Naphtylamin. Zu seiner Darstellung wird das salzsaure Carbazolin mehrere Stunden auf 250 bis 300° erhitzt, wobei es in Salzsäure, Wasserstoff und Hydrocarbazol zerfällt:

$$C_6H_{15}N \,.\, HCl = C_{12}H_{13}N + 2H + HCl.$$

Aus dem Reactionsproduct wird das unzersetzte Carbazolin mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und das Hydrocarbazol mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt. Erhitzt man Hydrocarbazol mit Jodwasserstoff und Phosphor, so wird Carbazolin regenerirt. Mit Säuren entstehen keine Salze; Pikrinsäure bildet jedoch eine in braunen Blättchen krystallisirende Verbindung:

$$C_{12}H_{13}N \,.\, C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Acridin.

Zusammensetzung: $C_{12}H_9N$.

Isomer mit dem Carbazol.

Die Base [1]) wurde von Graebe und Caro in dem rohen Anthracen aufgefunden.

Eigenschaften. Das reine Acridin ist eine farblose Verbindung, welche jedoch häufig, besonders in grösseren Krystallen, bräunlich gefärbt

[1]) Graebe und Caro, Ann. Chem. Pharm. 158, 265. Graebe, Berl. chem. Ges. 5, 16. Graebe, Ann. Chem. Pharm. 163, 366.

Digitized by Google

ist. Aus seiner wässerigen Lösung scheidet es sich in Blättchen oder breiten Nadeln aus, aus verdünntem Alkohol krystallisirt es bei langsamem Verdunsten in kleinen, rechtwinkligen vierseitigen Prismen, welche dem rhombischen Systeme angehören. Es schmilzt bei 107°, sublimirt jedoch schon bei 100° in breiten, grossen Nadeln, siedet bei 360° unzersetzt und ist auch mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Dampfdichte wurde = 6,10 (berechnet 5,85) gefunden. Das Acridin ist wenig löslich in siedendem, kaum in kaltem Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen. Die Lösungen reflectiren das Licht blau; sie reagiren alkalisch. Das Acridin sowohl, wie seine Salze, wirken selbst in verdünnten Lösungen heftig brennend auf die empfindlicheren Theile der Haut ein und reizen beim Einathmen zum Husten und Niesen.

Darstellung. Das Acridin findet sich in geringer Menge in dem halbfesten Product, welches beim Fractioniren des Steinkohlentheers zwischen 300 und 330° erhalten wird und zur Darstellung des Anthracens dient. Aus dieser Masse wird dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, und die Lösung mit saurem chromsauren Kali gefällt. Der schmutzig-braune Niederschlag von chromsaurem Acridin wird wiederholt mit heissem Wasser ausgekocht und die aus den heissen Lösungen sich abscheidenden orangegelben Krystalle von chromsaurem Acridin nach dem Waschen mit Wasser durch Ammoniak zerlegt. Zur völligen Reinigung der Base empfiehlt es sich, dieselbe nochmals in Salzsäure zu lösen, die Lösung mit concentrirter Salzsäure, in welcher das salzsaure Acridin schwerer löslich ist, als in Wasser, zu fällen, und das mit verdünnter Salzsäure gewaschene Salz mit Ammoniak zu zerlegen.

Umwandlungen. Das Acridin ist ein ausserordentlich beständiger Körper und liefert daher nur wenige Abkömmlinge. Mit Salpetersäure entstehen Nitroproducte. Schwefelsäure giebt beim Erhitzen mit Acridin auf 200° eine schlecht charakterisirte Sulfosäure. Durch Natriumamalgam wird es in ein Reductionsproduct umgewandelt. Jodäthyl verbindet sich direct mit dem Acridin. Kalihydrat und Salzssäure wirken nicht einmal beim Erhitzen auf 280° zersetzend auf das Acridin ein. Ebenso lässt es sich ohne Zersetzung über glühenden Natronkalk und Zinkstaub destilliren. Auch gegen Oxydationsmittel zeigt es grosse Beständigkeit.

Salze des Acridins. Das Acridin bildet mit den stärkeren Säuren gut krystallisirende Salze, welche in wässeriger Lösung sehr wenig beständig sind, so dass sogar die Salze mit Schwefelsäure und Salzsäure beim Kochen theilweise zersetzt werden. Die Salze mit schwächeren Säuren, z. B. Essigsäure, zersetzen sich beim Kochen unter Abscheidung der freien Base. Kohlensäure liefert kein Salz; die kohlensauren Alkalien fällen die freie Base aus ihren Salzlösungen. Die Salze sind sämmtlich gelb gefärbt; die verdünnten Lösungen reflectiren das Licht mit

Digitized by Google

blauer Farbe, welche bei concentrirteren Lösungen grün wird und bei sehr concentrirten ganz verschwindet.

Das salzsaure Acridin, $C_{12}H_9N \cdot HCl + H_2O$, krystallisirt aus der heissen, wässerigen Lösung in bräunlich-gelben, oft zolllangen Säulen, welche mit verdünnter Salzsäure zu waschen sind, um sie vollständig rein darzustellen. Die Krystalle verlieren über Schwefelsäure Wasser und haben dann obige Zusammensetzung. Das letzte Krystallwasser lässt sich nicht ohne Verlust von Salzsäure austreiben. Durch Umkrystallisiren aus Wasser bilden sich chlorärmere Producte, z. B. ein Salz, welchem die Formel $3(C_{12}H_{19}N) \cdot 2HCl$ zukommt. Das salzsaure Platindoppelsalz, $(C_{12}H_9N)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, ist ein gelbliches, krystallinisches Pulver, welches aus mikroskopischen Nadeln besteht. Es ist in Wasser kaum löslich. Die Doppelsalze mit Quecksilberchlorid und Goldchlorid bilden ebenfalls in Wasser unlösliche, gelbe, krystallinische Niederschläge. Das schwefelsaure Acridin, $(C_{12}H_9N)_2 \cdot SO_4H_2 + H_2O$, krystallisirt aus wässeriger Lösung in goldgelben Nadeln oder grossen Säulen, welche leicht in heissem Wasser, weniger in kaltem und schwer in Alkohol löslich sind. Dieselben verwittern über Schwefelsäure, indem sie 1 Mol. Krystallwasser verlieren, und dann obiger Formel entsprechen. Bei 90 bis 100° entweicht das übrige Krystallwasser neben freiem Acridin. Das saure schwefelsaure Salz, $(C_{12}H_9N)_4 \cdot 3(SO_4H_2)$, scheidet sich aus stark schwefelsaurer Lösung in gelben Nadeln aus, welche leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich sind, und beim Umkrystallisiren aus ersterem in das neutrale Salz übergehen. Chromsaures Acridin,

$$(C_{12}H_9N)_2 \cdot H_2CrO_4,$$

krystallisirt aus siedendem Wasser in orangegelben Nadeln. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser. Beim Umkrystallisiren wird eine chromärmere Verbindung erhalten. Beim Erhitzen verflüchtigt sich die Base unter Hinterlassung von Chromoxyd. Das salpetersaure Salz bildet in Wasser lösliche, gelbe Nadeln.

Acridinhyperjodid, $C_{12}H_9NJH \cdot J$, entsteht durch Behandlung von jodwasserstoffsaurem Acridin mit einer alkoholischen Jodlösung. Es bildet braunrothe Tafeln, welche in Alkohol löslich sind und beim Kochen mit Wasser in Jod und jodwasserstoffsaures Acridin zersetzt werden, eine Umwandlung, welche das fein gepulverte Salz schon in der Kälte durch wässerige schweflige Säure erleidet. Es existirt noch eine jodreichere Verbindung.

Nitroacridin: $C_{12}H_8NO_2N$.

Beim Erwärmen von Acridin mit Salpetersäure (1,45 specif. Gewicht) entstehen zwei isomere Mononitroacridine und ein Dinitroacridin. Letzteres scheidet sich auf Zusatz von Wasser aus, da es sich nicht mit Säu-

Digitized by Google

ren verbindet, während die beiden Mononitroderivate als salpetersaure Salze in Lösung bleiben. Dieselben liefern durch Zersetzung mit Ammoniak die freie Base, welche durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Alkohol getrennt werden. Das α-Nitroacridin setzt sich als das schwer löslichste zuerst aus der alkoholischen Lösung ab und kann leicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Das β-Nitroacridin befindet sich in der Mutterlauge und wird ebenfalls durch wiederholtes Umkrystallisiren, wenn auch schwerer als die α-Verbindung, in reinem Zustande erhalten.

α-Nitroacridin krystallisirt aus Alkohol in goldgelben, glänzenden Blättchen, welche dem Chloranil ähnlich sind. Es schmilzt bei 214⁰ und lässt sich unzersetzt sublimiren. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol, etwas mehr in heissem, ziemlich reichlich in Chloroform. Das salzsaure und jodwasserstoffsaure Salz, welches mit Jod ein Hyperjodid bildet, krystallisiren in gelben, in Wasser leicht löslichen Säulen. Das schwefelsaure bildet gelbe Nadeln oder Säulen, die in heissem Wasser leicht, in kaltem weniger löslich sind.

β-Nitroacridin krystallisirt in harten Blättchen oder Tafeln, welche bei einer nicht ganz reinen Verbindung oft warzenförmig gruppirt sind. Es schmilzt bei 154⁰ und ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem, weniger in kaltem Alkohol. Die Salze gleichen denen der α-Verbindung; sie sind nur etwas brauner gefärbt.

Dinitroacridin, $C_{12}H_7(NO_2)_2N$. Dasselbe bildet sich, wie bereits angeführt wurde, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Acridin, wird jedoch am besten durch Erwärmen desselben mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure auf dem Wasserbade dargestellt. Es scheidet sich auf Wasserzusatz aus der Lösung aus und krystallisirt nach dem Waschen mit Wasser aus Eisessig in röthlich-gelben Tafeln, welche in Alkohol, Aether und Benzol schwer löslich sind.

Hydroacridin, $C_{24}H_{10}N_2$. Dasselbe entsteht neben einer Verbindung, welche sich durch ihre Unlöslichkeit auszeichnet, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Acridin. Es krystallisirt in farblosen Säulen, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und Aether. Es schmilzt bei 169⁰, sublimirt in Säulen und destillirt bei stärkerem Erhitzen unter geringer Zersetzung. Zu seiner Darstellung wird am besten eine alkoholische Lösung von Acridin so lange mit Natriumamalgam erwärmt, bis eine Probe der Lösung mit Säuren nicht mehr gelb wird, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit säurehaltigem Wasser versetzt. Das ungelöste wird mit kochendem Alkohol extrahirt, welcher das Hydroacridin löst und die mit entstandene Verbindung ungelöst lässt.

Das Hydroacridin bildet keine Salze. Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure greifen es auch beim Kochen nicht an. In concentrirter

Digitized by Google

Schwefelsäure ist es löslich, jedoch durch Wasser wieder fällbar. Beim Erwärmen der Lösung bildet sich schwefelsaures Acridin.

Beim Erwärmen mit einer verdünnten Lösung von Schwefelsäure und chromsaurem Kali wird ebenfalls chromsaures Acridin gebildet. Jodwasserstoff bildet beim Erwärmen auf 200 bis 220° jodwasserstoffsaures Acridin. Auch beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 300° und beim Durchleiten durch eine rothglühende Röhre, wird Acridin regenerirt.

Paranilin.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{14}N_2$.

Die Base ist von Hofmann in den höher siedenden Anilinölen (den sogenannten queues d'aniline) aufgefunden und lässt sich, wie bereits (S. 302) angeführt wurde, von dem gleichzeitig vorkommenden Xylylamin durch Ueberführung in das schwefelsaure Salz trennen. Letzteres liefert durch Zersetzung mit Natronlauge die ölartige, klebrige, nach einigen Tagen erstarrende Base, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol gereinigt wird. Sie bildet lange weisse, seideglänzende Nadeln, welche bei 192° schmelzen und bei weit höherer Temperatur sublimiren. Sie ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Mit Jodäthyl bildet das Paranilin zwei äthylirte Basen, $C_{12}H_{13}(C_2H_5)N_2$ und $C_{12}H_{12}(C_2H_5)_2N_2$, deren Salzlösungen fluoresciren. Benzoylchlorid bildet mit dem Paranilin die Verbindung $C_{12}H_{13}(C_6H_5CO)N_2$, welche in Alkohol leicht lösliche Nadeln darstellt.

Das Paranilin verbindet sich mit 1 und 2 Aeq. Säure zu Salzen. Die leicht darzustellenden Salze mit 1 Aeq. Säure sind gelb; die Lösungen zeigen starke Fluorescenz. Die Lösung der Base in Salzsäure liefert hexagonale Tafeln, $C_{12}H_{14}N_2 . 2\,HCl + H_2O$, welche durch Wasser in gelbe, in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Nadeln des Salzes $C_{12}H_{14}N_2 . HCl + H_2O$ (bei 100°) umgewandelt werden. Dieses Salz wird bei 115° wasserfrei. Das diesem Salz entsprechende Platindoppelsalz, $(C_{12}H_{14}N_2HCl)_2PtCl_4$, bildet gelbe, schwer lösliche Prismen. Das salpetersaure Salz, $C_{12}H_{14}N_2NO_3H$, krystallisirt in gelben, sternförmig gruppirten Nadeln. Aus der Lösung des Paranilins in verdünnter Schwefelsäure scheiden sich kleine, strahlig gruppirte, in Wasser leicht lösliche Nadeln, $C_{12}H_{14}N_2H_2SO_4$, ab, deren Lösung beim Digeriren mit Paranilin ein ähnlich krystallisirendes Salz, $(C_{12}H_{14}N_2)_2 . H_2SO_4$, liefert.

Digitized by Google

A n i l i n f a r b e n.

Im Anschluss an die Ammoniakabkömmlinge des Diphenyls und seiner Homologen soll eine Classe von Basen beschrieben werden, welche fast sämmtlich, in Verbindung mit Säuren, sich durch stark färbende Eigenschaften auszeichnen und unter dem allgemeinen Namen „Anilinfarben" in der Farbentechnik eine sehr wichtige Rolle spielen. Die am besten untersuchten Glieder dieser Körperclasse wurden bis vor kurzer Zeit fast allgemein als Derivate des Benzols und seiner Homologen angesehen; durch neuere Untersuchungen ist es jedoch ausser allen Zweifel gestellt, dass sie sich nicht von diesen Kohlenwasserstoffen, sondern von solchen, welche dem Diphenyl nahe stehen, ableiten, wodurch ihre Beschreibung im Anschluss an dieses letztere vollständig gerechtfertigt erscheint.

Es sollen hier, der Aufgabe dieses Lehrbuches entsprechend, nur diejenigen Körper, deren Constitution einigermaassen aufgeklärt ist, ausführlicher behandelt werden, während die nur technisch, als Farbstoffe, wichtigen Producte kurz im Anschluss an die übrigen beschrieben sind.

G e s c h i c h t l i c h e s. Die Eigenschaft des Anilins, sich unter dem Einfluss gewisser Substanzen zu färben, ist schon seit vielen Jahren bekannt. Die violettblaue Reaction, welche Chlorkalk mit Anilinsalzen zeigt, wurde bereits im Jahre 1835 von R u n g e [1]) aufgefunden. Einige Jahre später beobachtete F r i t s c h e [2]), dass Anilin bei der Behandlung mit wässeriger Chromsäure einen blauschwarzen Niederschlag erzeugt, und 1853 lehrte B e i s s e n h i r t z [3]) die Entstehung eines schön blauen Farbstoffs bei der Einwirkung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure auf Anilin kennen. Dieses Product (siehe Mauveïn) wurde im Jahre 1856 von W. H. P e r k i n [4]) in grösseren Mengen dargestellt und

[1]) Pogg. Ann. **31**, 65. [2]) Journ. pr. Chem. **28**, 202. [3]) Ann. Chem. Pharm. **87**, 376. [4]) Jahresber. d. Chem. 1859, 756.

zugleich wegen seiner schönen Farbe und seines intensiven Färbevermögens in die Technik eingeführt. Später wurden rothe Farbstoffe mit Hülfe anderer Oxydationsmittel, wie Zinnchlorid, Arsensäure und der verschiedenartigsten Metallsalze aus Anilin dargestellt, und seitdem sind die mannigfachsten Farben entweder durch Behandlung des Anilinroths mit verschiedenen Reagentien oder als Nebenproducte bei der Darstellung desselben gewonnen.

Bei der Darstellung des Anilinroths durch Einwirkung von oxydirenden Substanzen auf Anilin entstehen ausser Salzen des Violanilins, Mauvanilins und Chrysanilins wesentlich Salze einer im freien Zustand farblosen Base, des Rosanilins, welche in technischer und chemischer Beziehung von allen Anilinfarbstoffen am ausführlichsten untersucht ist.

Rosanilin, $C_{20}H_{19}N_3 . H_2O$.

Anilinroth, Roseïn, Fuchsin, Azaleïn etc.

Die Entstehung eines intensiv rothen Productes aus Anilin unter dem Einfluss von oxydirenden Mitteln wurde im Jahre 1843 von A. W. Hofmann[1]) aufgefunden, welcher zeigte, dass käufliches Anilin beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure einen rothen oder blauen Farbstoff liefert, und dass beim Vermischen von schwefelsaurem Anilin mit schwefelsaurem Eisenoxydul eine tiefrothe Flüssigkeit entsteht. Im Jahre 1856 beobachtete dann Natanson[2]), dass ein Gemenge von Anilin und Aethylenchlorid beim Erhitzen auf 200^0 eine tiefrothe Farbe annimmt, aber erst 1858 gelang es Hofmann, diesen rothen Farbstoff etwas genauer zu studiren. Bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Einwirkung von Vierfach-Chlorkohlenstoff auf käufliches Anilin erhielt derselbe nebst anderen Producten einen in Alkohol mit rother Farbe löslichen Körper, dessen basische Eigenschaften er feststellte. Dieser Farbstoff, welchen Hofmann Rosanilin nannte, wurde zuerst in grösseren Mengen dargestellt, als 1859 Verguin die Gewinnung desselben aus Anilin mittelst Zinnchlorid gelang; er wurde darauf von Hofmann genauer studirt und ist seitdem Gegenstand vielfacher Untersuchungen geworden, wie auch die mannigfachsten Oxydationsmittel zu seiner Darstellung angewandt worden sind.

Das Rosanilin entsteht, wie zuerst von Hofmann nachgewiesen wurde, nur aus solchem Anilin, welches die dem Anilin homologe Base, das Toluidin, enthält, während reines Anilin nicht im Stande ist, den Farbstoff zu liefern, sondern nur bläuliche oder violette Körper erzeugt.

[1]) A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **47**, 72. [2]) Ann. Chim. Pharm. **48**, 297.

Digitized by Google

Die Bildung erfolgt in der Weise, dass 2 Mol. Toluidin und 1 Mol. Anilin sich unter Wasserstoffaustritt vereinigen, wie folgende Gleichung zeigt:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + 2 \left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + 3O = C_{20}H_{19}N_3 + H_2O.$$

Nach Versuchen von Rosenstiehl[1]), liefert jedoch nicht nur ein Gemenge von Anilin und Toluidin (Ortho- oder Paratoluidin oder beide) Rosanilin, sondern auch Orthotoluidin und ein Gemenge von Orthotoluidin und Paratoluidin sind im Stande, dasselbe zu erzeugen, während reines Paratoluidin diese Fähigkeit nicht besitzt. Seine Bildung aus dem Orthotoluidin erklärt sich dadurch, dass diese Base unter dem Einfluss der Oxydationsmittel theilweise in Anilin zerfällt, was bei dem Paratoluidin nicht der Fall ist.

Nach Rosenstiehl entstehen auf diese Weise drei isomere Rosaniline; eins, welches sich von 1 Mol. Anilin und 2 Mol. Paratoluidin, ein zweites, welches sich von 1 Mol. Anilin und 2 Mol. Orthotoluidin, und ein drittes, welches sich von 1 Mol. Anilin, 1 Mol. Orthotoluidin und 1 Mol. Paratoluidin ableitet; letzteres ist dasjenige, welches meistens in dem Rosanilin des Handels sich vorfindet. Diese drei Basen haben gleiche Eigenschaften, ergeben jedoch bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure verschiedene Producte.

Wahrscheinlich liefern sämmtliche Basen methylhaltiger Benzolkohlenwasserstoffe Rosanilin[2]); es ist wenigstens die Entstehung rother, dem Rosanilin sehr ähnlicher Farbstoffe unter dem Einfluss von Oxydationsmitteln auf Gemenge von Xylidin oder Mesidin mit Anilin nachgewiesen worden.

Das Rosanilin wurde von Hofmann als ein Triamin aufgefasst, welches sich von drei Molecülen Ammoniak ableitet, in denen zwei Atome Wasserstoff durch das zweiwerthige Radical Phenylen, $(C_6H_4)''$, und je zwei andere durch die beiden zweiwerthigen Radicale Toluylen, $(C_7H_6)''$, ersetzt sind, und demselben die Formel $\left.\begin{matrix} C_6H_4'' \\ C_7H_6'' \\ C_7H_6'' \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3$ zugelegt.

In diesem Triamin, welches sich mit 1 und 3 Aequivalenten Säure verbindet, sind noch 3 Atome Wasserstoff durch ein- resp. mehrwerthige Radicale ersetzbar; durch Substitution von sämmtlichen drei Wasserstoffatomen entstehen Verbindungen, welche sich den tertiären Aminen analog verhalten, und daher mit den Halogenderivaten der Alkoholradicale Salze von Ammoniumbasen bilden können.

Diese Anschauung über die Constitution des Rosanilins, als Phenylenditoluylentriamin, welche von Kekulé[3]), Baumhauer[4]) und Liebermann[5]) weiter entwickelt wurde, ist in Folge neuerer Untersuchungen un-

---

[1]) Ann. chim. phys. (5) VIII, 176. Wagner's Jahresber. d. Chem. 1866, 538; 1857, 636. [2]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 9, 62. [3]) Lehrbuch 2, 672. [4]) Berl. chem. Ges. 4, 547. [5]) Berl. chem. Ges. 5, 146.

Digitized by Google

haltbar geworden. Schon vor längerer Zeit haben Caro und Wanklyn[1]) gezeigt, dass das Rosanilin unter dem Einfluss von salpetriger Säure in eine Diazoverbindung und letztere durch Zersetzung mit Wasser in eine stickstofffreie Säure, die Rosolsäure, übergeführt werden kann. Graebe und Caro[2]), nach deren Untersuchungen dieser Säure die Formel $C_{20}H_{21}O_3$ zukommt, wiesen darauf hin, dass die Entstehungsweise derselben mit der oben aufgestellten Formel des Rosanilins durchaus nicht in Einklang zu bringen ist. Sie drückten die Constitution desselben durch die Formel:

$$C_6H_3(NH_2)\begin{cases}CH_2C_6H_4NH\\CH_2C_6H_4NH\end{cases}\!>$$

aus, und trugen dabei hauptsächlich dem Umstande Rechnung, dass die Rosolsäure, welche unter Austritt sämmtlichen Stickstoffs und Substitution desselben durch sauerstoffhaltige Radicale aus dem Rosanilin entsteht, nach ihrem ganzen chemischen Verhalten am besten der Formel:

$$C_6H_3(OH)\begin{cases}CH_2C_6H_4O\\CH_2C_6H_4O\end{cases}\!>$$

entspricht.

Die Entstehung des Leukanilins, $C_{20}H_{23}N_3$, welches sich durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff aus dem Rosanilin bildet, erklärt sich dann leicht dadurch, dass die beiden in dem Rosanilin enthaltenen Imide in Amide übergeführt werden; sie ist vollkommen analog der Bildung der Leukorosolsäure aus Rosolsäure, wie die folgenden Formeln zeigen:

$$\underbrace{C_6H_3(NH_2)\begin{cases}CH_2C_6H_4\\CH_2C_6H_4\end{cases}\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\!>}_{\text{Rosanilin}} \qquad \underbrace{C_6H_3(OH)\begin{cases}CH_2C_6H_4O\\CH_2C_6H_4O\end{cases}\!>}_{\text{Rosolsäure}}$$

$$\underbrace{C_6H_3(NH_2)\begin{cases}CH_2C_6H_4NH_2\\CH_2C_6H_4NH_2\end{cases}}_{\text{Leukanilin}} \qquad \underbrace{C_6H_3(OH)\begin{cases}CH_2C_6H_4OH\\CH_2C_6H_4OH\end{cases}}_{\text{Lenkorosolsäure.}}$$

In ähnlicher Weise erklärt sich die Entstehung eines zweiten Additionsproductes, welches durch Aufnahme von Cyanwasserstoffsäure aus dem Rosanilin entsteht, des Hydrocyanrosanilins.

In neuester Zeit sind auch diese Anschauungen hinfällig geworden, nachdem von E. und O. Fischer[3]) genügende Thatsachen aufgefunden wurden, welche es wahrscheinlich machen, dass das Rosanilin ein Triamin ist, welchem die Formel:

$$C_{20}H_{13}\begin{cases}NH_2\\NH_2\\NH_2\end{cases} = \left.\begin{matrix}(C_{20}H_{13})'''\\H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_3$$

---

[1]) Journ. pr. Chem. 100, 49. [2]) Ann. Chem. Pharm. 179, 184. [3]) Berl. chem. Ges. 9, 891.

Digitized by Google

zukommt. Dasselbe steht hiernach in demselben Verhältniss zu dem Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{16}$, wie das Triamidobenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_6\end{matrix}\right\}N_3$, zu Benzol, C_6H_6, während das Leukanilin und Hydrocyanrosanilin die Formeln $C_{20}H_{15}\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.$ und $C_{20}H_{14}CN\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.$ besitzen und sich von den Stammsubstanzen $C_{20}H_{18}$ und $C_{20}H_{17}CN$, Additionsproducten des ungesättigten Kohlenwasserstoffes $C_{20}H_{16}$, ableiten.

Für diese Anschauungsweise sprechen folgende Thatsachen. Die Salze sämmtlicher drei Körper geben bei der Einwirkung von salpetriger Säure Salze von Diazoverbindungen (siehe diese), deren Darstellung bis jetzt nur aus Basen, welche Amid enthalten, gelungen ist. Aus dem Anilin entsteht auf diese Weise Diazobenzol, und wenn auch aus den Di- und Triaminen des Benzols und seiner Homologen bis jetzt keine dem Diazobenzol entsprechende Verbindungen dargestellt sind, so haben wir doch an dem Diamidodiphenyl ein Beispiel, dass nicht nur die Monamine, sondern auch Polyamine in Diazoverbindungen übergeführt werden können. Die folgenden Formeln mögen die Analogien zwischen Anilin, Diamidodiphenyl, Rosanilin, Leukanilin und Hydrocyanrosanilin erläutern:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Anilin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NCl}_{\text{Diazobenzolchlorid}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{10}H_8\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2}_{\text{Diamidodiphenyl}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{10}H_8\\N\\N\end{matrix}\right\}N_2Cl_2}_{\text{Tetrazodiphenyldichlorid}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{20}H_{13}\\H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_3}_{\text{Rosanilin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{20}H_{13}\\N\\N\\N\end{matrix}\right\}N_3Cl_3}_{\text{Diazorosanilinchlorid}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{20}H_{15}\\H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_3}_{\text{Leukanilin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{20}H_{15}\\N\\N\\N\end{matrix}\right\}N_3Cl_3}_{\text{Diazoleukanilinchlorid}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_{20}H_{14}CN\\H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_3}_{\text{Hydrocyanrosanilin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_{20}H_{14}CN\\N\\N\\N\end{matrix}\right\}N_3Cl_3}_{\text{Diazohydrocyanrosanilin-chlorid.}}$$

Digitized by Google

Von diesen Diazoverbindungen kann diejenige des Leukanilins in den Stammkohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$ übergeführt werden; sie verhält sich daher ganz analog dem Diazobenzol und Tetrazodiphenyl, welche ebenfalls ihre Stammkohlenwasserstoffe Benzol: C_6H_6 und Diphenyl $C_{12}H_{10}$ liefern können; die Versuche, aus dem Diazorosanilin und Diazohydrocyanrosanilin die entsprechenden Verbindungen $C_{20}H_{16}$ und $C_{20}H_{17}CN$ darzustellen, sind bis jetzt erfolglos geblieben, es ist jedoch bei den sonstigen Analogien dieser Körper mit dem Leukanilin, und bei der Ueberführung des einen in den anderen kaum daran zu zweifeln, dass ihnen eine ähnliche Constitution wie dem Leukanilin zukommt, und dass unter geeigneten Bedingungen auch ihre Stammsubstanzen zu erhalten sind.

Eigenschaften des Rosanilins. Wird die heisse Lösung eines Rosanilinsalzes, am besten des essigsauren, mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt, so scheidet sich ein Theil der freien Base sogleich als röthlicher, krystallinischer Niederschlag aus, während ein anderer Theil aus der heiss filtrirten Lösung in weissen Nadeln und Blättchen erhalten wird. Das Rosanilin, welches der Formel $C_{20}H_{19}N_3 + H_2O$ entspricht, färbt sich an der Luft sehr rasch roth. Es ist wenig löslich in Wasser, besser in Alkohol, besonders in siedendem, unlöslich in Aether; Methylalkohol, Aceton, Phenol und besonders Anilin lösen beträchtliche Mengen desselben.

Darstellung und Bildungsweisen. Zur Darstellung des Rosanilins hat man die verschiedenartigsten Oxydationsmittel auf toluidinhaltiges Anilin einwirken lassen. Von denselben sind Zinnchlorid, Salpetersäure [1]), salpetersaures Quecksilberoxydul [2]), Eisenchlorid und besonders Arsensäure [3]) die wichtigsten. Es sind jedoch noch zahlreiche andere Oxydationsmittel [4]) vorgeschlagen worden, z. B. übermangansaures Kali, Bleisuperoxyd, Jodsäure, Jodkalium, die Chloride oder Bromide des Quecksilbers und Zinns, Antimonchlorid, die salpetersauren Salze von Eisen, Blei, Uran etc., die schwefelsauren Salze des Zinns, Quecksilberoxyds und Oxyduls, chlor-, jod-, bromsaures Quecksilber, Ferrocyankalium, Chlorkohlenstoff, Jodoform, Jodamyl und andere. Auch das Erhitzen eines Anilinsalzes mit Metalloxyden, z. B. Antimonsäure, Wismuthoxyd, Eisenoxyd, Zinnoxyd, Quecksilberoxyd und Kupferoxyd ist angewandt worden.

Bemerkenswerth sind diejenigen Methoden, welche darauf beruhen, Nitrobenzol [5]) durch Einwirkung von Eisen und Salzsäure direct in Anilinroth überzuführen oder mit Hülfe dieser Reagentien aus einem Gemenge von

---

[1]) Depouilly und Lauth, Rep. chim. appl. 2, 307. Jahresber. d. Chem. 1860, 721. [2]) Gerb und Keller, Jahresber. d. Chem. 1860, 720. [3]) Medlock, Jahresber. d. Chem. 1860, 722. Nicholson, Jahresber. d. Chem. 1860, 721. Chem. News. 3, 78. [4]) Aufzählung der wichtigsten zur Darstellung von Anilinroth genommenen Patente, siehe Bolley, Handbuch der chem. Technologie Bd. V, Lief. II, S. 285. [5]) Laurent und Castelhaz, Jahresber. d. Chem. 1862, 693.

Digitized by Google

Anilin und Nitrotoluol [1]), resp. käuflichem Anilin und käuflichem Nitrobenzol Anilinroth darzustellen. Auch das directe Erhitzen von Nitrobenzol [2]) mit Anilin wird in der Technik benutzt.

Bei allen diesen Processen wird das Rosanilin in Form eines Salzes erhalten, gemengt mit unzersetztem Anilin, Anilinsalzen, den Salzen dreier ebenfalls bei der Oxydation entstehender Basen, des Chrysotoluidins, des Violanilins und des Mauvanilins nebst verschiedenen theerartigen Körpern. Meistens wird durch Kochen der Reactionsmasse mit reinem oder salzsäurehaltigem Wasser das Rosanilin in Lösung gebracht, durch Filtration die harzigen Materien fortgeschafft, und die Base aus der Lösung durch Fällung mit Alkali, meistens unter Zusatz von Kochsalzlösung, in welcher Rosanilin sehr schwer löslich ist, gefällt. Das durch Waschen mit Wasser gereinigte Roth wird nochmals in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und kann aus dieser Lösung direct krystallisirt erhalten, oder auch wiederum durch Kochsalz gefällt werden.

In der Technik wird zur Darstellung des Anilinroths fast ausschliesslich Arsensäure benutzt; es soll daher diese Methode, welche sich auch zur Darstellung des Rosanilins im Kleinen eignet, hier kurz beschrieben werden. Man erhitzt 10 Thle. Anilin mit 12 Thln. käuflicher Arsensäure, je nach der Menge der angewandten Substanz, 3 bis 10 Stunden auf 120 bis 140°, indem man Sorge trägt, dass die Temperatur 180 bis 200° nicht übersteigt. Man erhält auf diese Weise eine homogene Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer bronceglänzenden Masse, einem Gemenge von arseniksaurem und arsenigsaurem Rosanilin nebst anderen Farbstoffen, gesteht. Beim Behandeln mit heissem, salzsäurehaltigem Wasser resultirt eine Flüssigkeit, welche das Rosanilin in Verbindung mit arseniger Säure, Arseniksäure und Salzsäure, nebst den freien Säuren enthält. Durch Hinzufügung von Kochsalzlösung werden die Rosanilinsalze umgesetzt und die Base als salzsaures Salz ausgefällt, welches durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Umwandlungen des Rosanilins.

Wird das Rosanilin mit reducirenden Substanzen behandelt, so nimmt es zwei Atome Wasserstoff auf und geht in Leukanilin über:

$$\underbrace{C_{20}H_{19}N_3}_{\text{Rosanilin}} + 2\,H = \underbrace{C_{20}H_{21}N_3}_{\text{Leukanilin.}}$$

Ebenso ist es im Stande 1 Mol. Cyanwasserstoffsäure zu binden und ein Additionsproduct, das Hydrocyanrosanilin, zu bilden:

---

[1]) Coupier, Bull. d. l. soc. industr. d. Moulhouse 1866, 259.

[2]) A. Brüning, Berl. chem. Ges. **6**, 25, 1072. Wagner's Jahresber. 1876, 966. Schützenberger, ibid. 1868, 925. Dingler's pol. Journ. **191**, 479.

Digitized by Google

$$\underbrace{C_{20}H_{19}N_3}_{\text{Rosanilin}} + CNH = \underbrace{C_{20}H_{20}CNN_3}_{\text{Hydrocyanrosanilin.}}$$

Durch Chlor wird Rosanilin zuerst blau gefärbt, dann farblos. Wird das freie Rosanilin oder ein Salz desselben der Einwirkung von Chlorkalk, doppeltchromsaurem Kali, von salpetersauren Alkalien, Bariumsuperoxyd ausgesetzt, so entstehen braune, theils braunrothe Farbstoffe, welche in der Technik Verwendung finden.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht aus einem Rosanilinsalz ein Salz des Diazorosanilins, welches unter dem Einfluss von heissem Wasser in eine stickstofffreie Säure, die Rosolsäure, $C_{20}H_{16}O_3$, übergeführt wird. Nach Vogel entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure eine stickstoffhaltige Substanz, das Zinalin, wahrscheinlich ein Nitroderivat der Rosolsäure. Wird Rosanilin mit Wasser auf 270° erhitzt, so bildet sich als Endproduct ein stickstofffreier Körper, welchem Liebermann[1]) die Formel $C_{20}H_{16}O_3 . 3H_2O$ zulegt. Jodwasserstoffsäure führt das Rosanilin bei 100° in Leukanilin über; zwischen 180 und 200° entsteht Anilin und Toluidin. Die Wasserstoffatome des Rosanilins können theilweise durch einwerthige Kohlenwasserstoffradicale, wie Methyl, Aethyl, Phenyl, Tolyl etc. ersetzt werden, wodurch die später beschriebenen Farbstoffe entstehen. Auch Aldehyde, besonders Acetaldehyd, wirken unter Bildung von Substanzen ein, welche als Farbstoffe Verwendung finden. Ameisensäure bildet bei 160° mit Rosanilin einen röthlichen Farbstoff. Durch Einwirkung von Acetamid bei 180° entsteht Acetylrosanilin.

Salze des Rosanilins[2]).

Das Rosanilin ist eine ziemlich starke Base, welche in der Hitze Ammoniak aus seinen Salzen austreibt. Es verbindet sich mit 1 und 3 Aeq. Säure zu Salzen, welche meist krystallisirbar sind. Die ersteren sind sehr beständig, zeigen im reflectirten Licht das metallische Grün der Cantharidenflügel, während sie im durchfallenden Licht in dünnen Schichten roth, in dicken undurchsichtig sind. Ihre wässerigen und alkoholischen Lösungen sind prachtvoll carmoisinroth.

Die Salze mit 3 Aeq. Säure sind löslicher in Wasser und Alkohol und verlieren bei Einwirkung von viel Wasser oder beim Erhitzen einen Theil ihrer Säure. Die festen Salze sowohl als auch ihre Lösungen sind braungelb. Einfach chlorwasserstoffsaures Rosanilin (Fuchsin), $C_{20}H_{19}N_3 . HCl$, krystallisirt aus seiner heiss gesättigten Lösung in gut ausgebildeten rhombischen, oft sternförmig zusammenhängenden Tafeln. Es

---

[1]) Berl. chem. Ges. 5, 144, 6, 951. [2]) Lond. R. Soc. Proc. 12, 2. Jahresber. d. Chem. 1862, 348.

Digitized by Google

ist schwerlöslich in Wasser, leichter löslich in Salzsäure und Alkohol, unlöslich in Aether. Das Salz ist sehr kygroskopisch und wird erst bei 130° wasserfrei. Wird dieses Salz in der Wärme in sehr concentrirter Salzsäure gelöst, so krystallisiren beim Erkalten schöne braune Nadeln des dreifach salzsauren Rosanilins, $C_{20}H_{19}N_3 . 3HCl$, aus, welche, da sie durch Wasser Zersetzung erleiden, mit concentrirter Salzsäure gewaschen und dann über Schwefelsäure und Kalk im Vacuum getrocknet werden müssen. Das Salz verliert bei 100° einen Theil der Säure, indem es indigblau wird, und geht endlich in das einfach saure Salz über. Jedes der beiden salzsauren Salze bildet mit Platinchlorid eine Doppelverbindung. Das bromwasserstoffsaure Rosanilin, $C_{20}H_{19}N_3 . HBr$, gleicht dem salzsauren Salz, ist jedoch schwerer löslich als dieses. Das jodwasserstoffsaure Rosanilin, $C_{20}H_{19}N_3 . JH$, bildet grüne, sehr lösliche Nadeln. Das salpetersaure Rosanilin, $C_{20}H_{19}N_3 . NO_3$, bildet kleine grüne Krystalle. Das neutrale schwefelsaure Rosanilin, $(C_{20}H_{19}N_3)_2 . H_2SO_4$ (bei 130°), scheidet sich aus der Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure in grünen metallglänzenden Krystallen ab. Das essigsaure Rosanilin, $C_{20}H_{19}N_3 . CH_3CO_2H$, ist das in Wasser und Alkohol am meisten lösliche Salz des Rosanilins; es scheidet sich bei der Darstellung im Grossen oft in Krystallen von beträchtlicher Grösse ab. Dieselben sind, frisch dargestellt, prachtvoll grün metallisch glänzend, nehmen jedoch beim Aufbewahren eine rothbraune Farbe an. Das oxalsaure Rosanilin, $(C_{20}H_{19}N_3)_2 . C_2O_4H_2 + H_2O$ (bei 100°), gleicht dem schwefelsauren; es verliert das Wasser erst bei seiner Zersetzungstemperatur. Das chromsaure Rosanilin scheidet sich beim Vermischen der Lösungen von doppeltchromsaurem Kali und essigsaurem Rosanilin als ziegelrother Niederschlag aus, welcher in siedendem Wasser grün und krystallinisch wird. Das pikrinsaure Salz, $C_{20}H_{19}N_3 . C_6H_3(NO_2)_3OH$, krystallisirt in prachtvollen, röthlichen Nadeln, welche in Wasser sehr schwer löslich sind. Mit Gerbsäure [1]) bildet das Rosanilin verschiedene Salze. Durch Fällung der kalten verdünnten Lösung eines Rosanilinsalzes mit Gerbsäure fällt ein schön carminrothes Salz, welches in überschüssiger Gerbsäure ebenfalls mit rother Farbe löslich ist.

Rosanilinderivate mit Alkoholradicalen der Fettsäurereihe.

Durch Austausch der Ammoniakwasserstoffatome im Rosanilin gegen Alkoholradicale der Fettsäurereihe, besonders gegen die Radicale C_nH_{2n+1}, entstehen zahlreiche neue Farbstoffe, von welchen die methylirten Rosani-

[1]) Kopp, Jahresber. d. Chem. 1862, 649.

Digitized by Google

line wegen ihrer grossen technischen Wichtigkeit am ausführlichsten und besten untersucht sind.

Das Monomethylrosanilin, $C_{20}H_{18}(CH_3)N_3$, und das Dimethylrosanilin, $C_{20}H_{17}(CH_3)_2N_3$, sind bis jetzt nicht isolirt, jedoch als Gemenge für sich und mit dem Trimethylrosanilin, $C_{20}H_{16}(CH_3)_2N_3$, bekannt, indem sie einen Bestandtheil der rothen Schattirungen des „Hofmannviolett bilden. Das Trimethylrosanilin ist in reinem Zustande dargestellt; ebenso eine Reihe von Verbindungen, welche dasselbe durch Einwirkung von 1, 2 und 3 Mol. Jodmethyl liefert. Diese Producte, welche die empirischen Formeln:

$$C_{20}H_{16}(CH_3)_4N_3J,\ C_{20}H_{16}(CH_3)_5N_3J_2 \text{ und } C_{20}H_{16}(CH_3)_6N_3J_3$$

besitzen, wurden von Hofmann und Girard, denen wir ihre Untersuchung verdanken, entsprechend der Auffassung des Rosanilins, als Phenylenditoluylentriamin, welches nur drei substituirbare Ammoniakwasserstoffatome enthält, als Salze von Ammoniumbasen des Trimethylrosanilins angesehen und ihre Constitution durch folgende Formeln ausgedrückt:

$$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{16}\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}N_3\,.\,JH \quad \text{Jodhydrat des Trimethylrosanilins.}$$

$$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{16}\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}N_3\,.\,JCH_3 \quad \text{Jodmethylat des Trimethylrosanilins.}$$

$$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{16}\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}N_3\,.\,\begin{matrix}JCH_3\\JCH_3\end{matrix} \quad \text{Dijodmethylat des Trimethylrosanilins.}$$

$$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{16}\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}N_3\,.\,\begin{matrix}JCH_3\\JCH_3\\JCH_3\end{matrix} \quad \text{Trijodmethylat des Trimethylrosanilins.}$$

Betrachtet man das Rosanilin nach den Versuchen E. und O. Fischer's als ein vom Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$ abgeleitetes Triamin, $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{13}\\H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_3$, so kann jenes Jodmethylat des Trimethylrosanilins als jodwasserstoffsaures Tetramethylrosanilin, $\left.\begin{matrix}C_{20}H_{13}\\(CH_3)_2\\(CH_3)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_3\,.\,JH$, angesehen werden, eine Anschauung, welche mit seinen Eigenschaften vollständig in Uebereinstimmung zu bringen ist, während für die beiden anderen Substanzen verschiedene Formeln möglich sind, je nachdem man sie als Ammoniumsalze des Tetramethylrosanilins, oder als Ammoniakderivate des Rosanilins auffasst. Für den ersten Fall lassen sich dieselben als Mono- und Dijodmethylverbindung des Tetramethylrosanilins ansehen, wenn man von der Annahme ausgeht, dass in complicirten Aminen schon dann Ammoniumbildung eintritt, sobald sämmtliche Wasserstoffatome einer einzelnen Amidogruppe

Digitized by Google

durch Alkoholradicale ersetzt sind; für den zweiten Fall sind sie als zweifach- und dreifach-jodwasserstoffsaure Salze des Penta- und Hexamethylrosanilins zu betrachten, wie folgende vergleichende Zusammenstellung zeigt:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} C_{20}H_{13} \\ (CH_3)_2 \\ (CH_3)_2 \\ H_2 \end{array}\right\} N_3 \, . \, JH}$$

Jodwasserstoffsaures Tetramethylrosanilin

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} C_{20}H_{13} \\ (CH_3)_2 \\ (CH_3)_2 \\ H_2 \end{array}\right\} N_3 \, . \, \begin{array}{l} JH \\ JCH_3 \end{array}}$$

Jodwasserstoffsaures Tetramethylrosanilinmethyljodid

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} C_{20}H_{13} \\ (CH_3)_2 \\ (CH_3)_2 \\ CH_3 \\ H \end{array}\right\} N_3 \, . \, \begin{array}{l} JH \\ JH \end{array}}$$

Zweifach-jodwasserstoffsaures Pentamethylrosanilin

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} C_{20}H_{13} \\ (CH_3)_2 \\ (CH_3)_2 \\ H_2 \end{array}\right\} N_3 \, . \, \begin{array}{l} JH \\ JCH_3 \\ JCH_3 \end{array}}$$

Jodwasserstoffsaures Tetramethylrosanilin-dimethyljodid

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} C_{20}H_{13} \\ (CH_3)_2 \\ (CH_3)_2 \\ (CH_3)_2 \end{array}\right\} N_3 \, . \, \begin{array}{l} JH \\ JH \\ JH \end{array}}$$

Dreifach-jodwasserstoffsaures Hexamethylrosanilin.

Für die Auffassung dieser Verbindungen als Ammoniumsalze des Tetramethylrosanilins spricht der Umstand, dass sich dieselben sehr leicht unter Abspaltung von 1 resp. 2 Mol. Jodmethyl zersetzen; für die zweite Anschauung kann geltend gemacht werden, dass sich sämmtliche Verbindungen bereits unter dem Einfluss von Alkalien zersetzen, während Ammoniumbasen nur durch Silberoxyd aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt werden.

Diese freien Basen sind, mit Ausnahme des Tetramethylrosanilins bis jetzt nicht analysirt; die Tetramethylverbindung ist von Hofmann als das Methylhydrat des Trimethylrosanilins, $\left.\begin{array}{r} C_{20}H_{16} \\ (CH_3)_3 \end{array}\right\} N_3CH_3OH$, beschrieben worden; bei Zugrundelegung der Fischer'schen Rosanilinformel kann es als Tetramethylrosanilin mit 1 Mol. Krystallwasser angesehen werden, wie folgende Formeln zeigen:

$$\left.\begin{array}{r} C_{20}H_{16} \\ (CH_3)_3 \end{array}\right\} N_3CH_3J \qquad \left.\begin{array}{r} C_{20}H_{13} \\ (CH_3)_4 \\ H_2 \end{array}\right\} N_3JH$$

$$\left.\begin{array}{r} C_{20}H_{16} \\ (CH_3)_3 \end{array}\right\} N_3CH_3OH \qquad \left.\begin{array}{r} C_{20}H_{13} \\ (CH_3)_4 \\ H_2 \end{array}\right\} N_3 \, . \, H_2O.$$

Digitized by Google

Die methylirten Rosaniline entstehen theils durch Einwirkung von Halogenverbindungen des Methyls, am besten Jodmethyls, auf Rosanilin, theils durch Einwirkung von oxydirenden Mitteln auf Di- und Mono-methylanilin oder Gemenge dieser beiden.

Das Methyl kann durch Aethyl, Propyl, Isopropyl, Allyl und Benzyl ersetzt werden, indem ganz analoge Producte, welche ebenfalls Farbstoffe sind, entstehen, von welchen jedoch nur die Aethylverbindungen technisch verwerthet werden.

Auch zweiwerthige Alkoholradicale können in das Rosanilin eingeführt werden, wenigstens entstehen bei der Einwirkung von Aethylenbromid oder -jodid violette Farbstoffe.

Die methylirten und äthylirten Rosaniline finden als roth- und blauviolette oder als grüne Farbstoffe in der Technik eine ausgedehnte Anwendung.

Trimethylrosanilin, $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3$ [1]).

Die Base entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Rosanilin bei 100°, oder durch Erhitzen von Rosanilin oder eines Rosanilinsalzes bei Gegenwart von Aetzkali. Sie kann ausserdem durch Einwirkung von oxydirenden Mitteln, z. B. Chlorkupfer auf ein Gemenge von Mono- und Di-methylanilin [2]) nach folgender Gleichung erhalten werden:

$$C_6H_5(CH_3)HN + 2[C_6H_5(CH_3)_2N] + 3O = C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 + 3H_2O$$

und bildet sich ferner beim Stehen einer alkoholischen Lösung von Rosanilin mit Tetramethylrosanilin, und zwar neben Mono- und Dimethylrosanilin. Zu ihrer Darstellung erhitzt man 1 Th. Rosanilin mit 8 Thln. Alkohol, 2 Thln. Jodmethyl und 1 Thl. Aetzkali. Die freie Base ist wenig untersucht. Das jodwasserstoffsaure Salz, $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . JH$, krystallisirt gut; es ist unlöslich in Wasser, jedoch leicht löslich in Alkohol. Das essigsaure und chlorwasserstoffsaure Salz sind dagegen leicht löslich in Wasser. Die Salze des Trimethylrosanilins geben schön blauviolette Lösungen und werden in der Färberei unter der Bezeichnung Violet Hofmann verwandt, besonders das essigsaure und chlorwasserstoffsaure Salz.

---

1) A. W. Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1863, 417. Lond. R. Soc. Proc. 13, 9. 2) Girard u. Wilm, Bull. d. l. soc. Chim. 1876, 25, 248. Jahresber. d. Chem. und Wagner's Jahresber. 1876, 966.

Digitized by Google

Tetramethylrosanilin (Methylhydrat des Trimethylrosanilins),

$$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{13} \\ (CH_3)_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_3 \,.\, H_2O \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_{20}H_{16} \\ (CH_3)_3 \end{matrix}\right\} N_3 \,.\, CH_3OH.$$

Die Base scheidet sich als blauer, schwach krystallinischer Niederschlag aus, wenn die verdünnte Lösung ihres salzsauren Salzes in eine Natronlösung gegossen wird. Sie bildet nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen ein rothbraunes Pulver, welches in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol dagegen mit violetter Farbe löslich ist. Die Base entsteht durch Oxydation von Dimethylanilin nach folgender Gleichung:

$$3 \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} N + 3\,O = C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 \,.\, H_2O + 2\,H_2O.$$

Als Oxydationsmittel verwendet man nach Hofmann[1]), welcher genaue Vorschriften zur Darstellung der Base giebt, chlorsaures Kali und schwefelsaures Kupferoxyd, welche unter Zusatz von Sand mit dem Dimethylanilin zerrieben werden, oder man benutzt eine Lösung von Kochsalz und salpetersaurem Kupferoxyd, unter späterem Zusatz von Eisessig. Bei Anwendung dieser Oxydationsmittel entsteht das salzsaure Salz der Base. Das jodwasserstoffsaure Salz[2]) bildet sich durch Einwirkung von Jodmethyl auf Trimethylrosanilin und wird meist als Nebenproduct bei der Darstellung von Jodgrün im Grossen gewonnen:

$$CH_3J + C_{20}H_{16}(CH_3)_3 \,.\, N_3 = C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 \,.\, JH.$$

Dasselbe Salz entsteht ausserdem neben Jodmethyl noch beim Erhitzen von Jodgrün auf 120°, wie folgende Gleichung zeigt:

$$\underbrace{C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 \,.\, CH_3J \,.\, JH \,.\, H_2O}_{\text{Jodgrün}} = C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 \,.\, JH + CH_3J + H_2O.$$

Die Salze des Tetramethylrosanilins sind wohl charakterisirte Producte. Das jodwasserstoffsaure Salz, $C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 \,.\, JH$, entsteht ausser auf den bereits angegebenen Wegen durch Auflösen der freien Base in wenig Alkohol und Versetzen dieser Lösung mit Jodwasserstoffsäure und Wasser. Es scheidet sich dabei in ausserordentlich kleinen, unter dem Mikroskop immerhin noch deutlich erkennbaren Nadeln ab, welche schwierig in Wasser, jedoch besser in Alkohol mit violetter Farbe löslich sind, und bei mehrfachem Umkrystallisiren aus letzterem Lösungsmittel unter Bildung einer schwerer löslichen Substanz partiell zersetzt werden. Pikrinsaures Tetramethylrosanilin,

$$C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 \,.\, C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 6, 352. [2]) A. W. Hofmann und Ch. Girard, Berl. chem. Ges. 2, 440.

Digitized by Google

Zur Darstellung dieses Salzes wird ein Ueberschuss der Base mit Alkohol zum Sieden erhitzt, die abfiltrirte Lösung mit einem Drittel ihres Volumens kochenden Wassers vermischt und mit einer alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt.

Die Pikrinsäureverbindung scheidet sich beim Erkalten der Lösung in schönen broncefarbenen Nadeln ab. Das Salz ist leicht löslich in siedendem Alkohol, etwas weniger in kaltem; in heissem Wasser ist es löslich, in kaltem fast unlöslich.

Jodwasserstoffsaures Tetramethylrosanilinmethyljodid[1]). (Dijodmethylat des Trimethylrosanilins. Jodgrün),

$$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{13} \\ (CH_3)_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_3 \begin{matrix} JCH_3 \\ JH \end{matrix} \cdot H_2O \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_{20}H_{16} \\ (CH_3)_3 \end{matrix}\right\} N_3 \begin{matrix} JCH_3 \\ JCH_3 \end{matrix} \cdot H_2O.$$

Diese Verbindung wird im Grossen durch directe Einwirkung von Jodmethyl auf ein Rosanilinsalz dargestellt, wobei sehr verschiedene Methoden zur Anwendung kommen. Sie entsteht ebenfalls durch Erhitzen von Tetramethylrosanilin mit Jodmethyl und Methylalkohol. Zur Darstellung im Kleinen empfiehlt sich nach Versuchen von Hofmann und Girard folgendes Verfahren. Man erhitzt 1 Thl. essigsaures Rosanilin, 2 Thle. Jodmethyl (oder die äquivalente Menge Brommethyl) und 2 Thle. Methylalkohol in emaillirten Autoclaven 8 bis 10 Stunden auf 100°. Beim Oeffnen der Gefässe entweicht Methyläther und in der methylalkoholischen Lösung befinden sich neben Essigsäure, Methyläther und den grünen Farbstoffen noch violette Farbstoffe (das oben beschriebene Tetramethylrosanilin und die unten beschriebene violette Base) und ein farbloser Körper das Octomethylleukanilin. Nach dem Abdestilliren der flüchtigen Bestandtheile wird der zurückbleibende Brei in eine grosse Menge siedenden Wassers gegossen, welches das Grün vollständig löst, während die violetten Farbstoffe bis auf einen ganz geringen Theil ungelöst bleiben. Zur Abscheidung des zugleich gelösten Violetts wird die filtrirte Lösung mit Chlornatrium versetzt, und die in der Flüssigkeit enthaltene freie Säure vorsichtig mit kohlensaurem Natron neutralisirt, wodurch die letzten Spuren der fremden Farbstoffe ausgefällt werden. Aus dem Filtrat wird dann das Jodgrün durch eine kalt gesättigte Lösung von Pikrinsäure in Wasser ausgefällt. Die violetten Farbstoffe können durch Natronlauge zersetzt und die Basen bei neuen Darstellungen des Grüns verbraucht werden.

Um reines krystallisirtes Jodgrün zu erhalten, wird die eben beschriebene Methode nur in der Weise geändert, dass man zur Lösung

---

[1]) A. W. Hofmann u. Girard, Berl. chem. Ges 2, 440. A. W. Hofmann, ibid. 6, 352.

Digitized by Google

etwas weniger Wasser anwendet und nach dem Zusatz von Kochsalz etwas mehr kohlensaures Natron hinzufügt. Nach Abscheidung des Violetts setzt sich das Grün in Krystallen ab, welche durch Lösen in Alkohol, Fällen mit Aether und mehrfaches Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten werden. Auch durch Jodkalium lässt sich das Jodgrün aus seiner Lösung fällen.

Das auf eben beschriebene Weise erhaltene Salz, welches nach dem Trocknen über Schwefelsäure ein Molecül Wasser besitzt, bildet schöne prismatische Krystalle, welche den eigenthümlichen grünen Metallglanz der Flügeldecken der Canthariden zeigen.

Beim Erhitzen zerfällt das Salz sehr leicht in Jodmethyl und jodwasserstoffsaures Tetramethylrosanilin, wobei seine grüne Farbe in eine violette übergeht:

$$C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 \begin{cases} JCH_3 \\ JH \end{cases} . H_2O = C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 . JH + CH_3J + H_2O.$$

Beim Erhitzen mit Jodmethyl geht die grüne Farbe ebenfalls in Violett über, indem jodwasserstoffsaures Tetramethylrosanilindimethyljodid entsteht.

Von den Salzen ist nur das pikrinsaure Salz,

$$C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 \begin{cases} C_6H_2(NO_2)_3OCH_3 \\ C_6H_2(NO_2)_3OH \end{cases},$$

genauer untersucht. Dasselbe wird durch Fällung der wässerigen Lösung der Jodverbindung mit Pikrinsäure dargestellt und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne Prismen, welche im durchfallenden Licht gelbgrün sind, im reflectirten Licht röthlichen Kupferglanz besitzen. Das Salz ist unlöslich in Wasser und schwer löslich in Alkohol. Es wird bei 100° noch nicht zersetzt. Ein Theil des im Handel vorkommenden Grüns besteht aus diesem Salz. Wird die wässerige Lösung des jodwasserstoffsauren Salzes mit Chlorsilber behandelt, so entsteht das nicht krystallisirende chlorwasserstoffsaure Salz, welches mit Platinchlorid ein krystallinisches Doppelsalz liefert. Das essigsaure und salpetersaure Salz krystallisiren ebenfalls gut. Ein ausserordentlich schön krystallisirendes Salz ist die Doppelverbindung des jodwasserstoffsauren Salzes mit Jodzink. Die entsprechende Chlorverbindung [1],

$$C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 . ClH . ClCH_3 . ZnCl_2 + H_2O,$$

findet sich in einem grünen Farbstoff des Handels.

Die diesen Salzen entsprechende freie Base lässt sich durch Zersetzen des jodwasserstoffsauren oder pikrinsauren Salzes mit Natronlauge darstellen. Sie wird als harzige Masse abgeschieden, welche sich zu einem rothbraunen Pulver zerreiben lässt. Durch Behandlung dieses Pulvers mit Essigsäure und Salpetersäure entstehen die eben angeführten Salze.

[1] Appenzeller, Berl. chem. Ges. 6, 965.

Digitized by Google

Jodwasserstoffsaures Tetramethylrosanilindimethyjodid [1]).
(Trijodmethylat des Trimethylrosanilins),

$$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{13} \\ (CH_3)_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_3 \begin{matrix} (CH_3J)_2 \\ JH \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} C_{20}H_{16} \\ (CH_3)_3 \end{matrix}\right\} N_3 \begin{matrix} JCH_3 \\ JCH_3 \\ JCH_3 \end{matrix}.$$

Dasselbe bildet braungrüne, metallisch schillernde Nadeln, welche unlöslich in Wasser und Aether sind, jedoch von siedendem Alkohol in erheblicher Menge mit violetter Farbe gelöst werden. Die Verbindung entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Jodgrün oder auf Rosanilin selbst; sie bildet sich daher als Nebenproduct bei der Darstellung des Jodgrüns und lässt sich sowohl von diesem, als auch von dem jodwasserstoffsauren Tetramethylrosanilin durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol trennen. Die Verbindung wird ausserdem durch Erhitzen von Jodgrün mit Methylalkohol auf 100° erhalten und bildet sich dabei neben dem jodwasserstoffsauren Salz des Tetramethylrosanilins, wie folgende Gleichung zeigt:

$$2(C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 \,.\, JH \,.\, JCH_3) = C_{20}H_{15}(CH_3)_4N_3 \,.\, JH$$
$$+ C_{20}H_{14}(CH_3)_4N_3(JCH_3)_2 \,.\, JH.$$

Wird eine alkoholische Lösung des Salzes mit einer Lösung von Pikrinsäure vermischt, so entsteht das pikrinsaure Salz des Tetramethylrosanilins. Beim Digeriren mit alkoholischem Schwefelammonium wird ebenfalls jodwasserstoffsaures Tetramethylrosanilin gebildet. Durch kaustisches Kali wird die alkoholische Lösung entfärbt. Auf Zusatz von Wasser entsteht eine weisse Fällung, welche wahrscheinlich die dem jodwasserstoffsauren Salz entsprechende freie Base ist.

Triäthylrosanilin [2]), $C_{20}H_{16}(C_2H_5)_3N_3$.

Die Base wird analog der Methylverbindung dargestellt. Man erhitzt am besten 1 Thl. Rosanilin, 10 Thle. Alkohol, 1 Thl. Jodäthyl und 1 Thl. Aetzkali.

Die Salze gleichen ebenfalls denen der Methylverbindung, von diesen finden besonders das salzsaure und essigsaure Salz als blauviolette Farbstoffe Anwendung. Das zweifach jodwasserstoffsaure Triäthylrosanilin, $C_{20}H_{16}(C_2H_5)_3N_3 \,.\, 2\,JH$, welches am besten untersucht ist, bildet schöne grün glänzende Krystalle, welche sich in Wasser mit violetter Farbe lösen. Es unterscheidet sich von der entsprechenden Methylverbindung durch seine geringere Löslichkeit und den mehr röthlichen Ton

---

[1]) A. W. Hofmann u. Girard, Berl. chem. Ges. 2, 440. A. W. Hofmann, ibid. 6, 364. [2]) A. W. Hofmann, Lond. R. Soc. Proc. 13, 9. Jahresber. d. Chem. 1863, 417.

Digitized by Google

seiner Lösung. Das Triäthylrosanilin ist ebenfalls im Stande, sich noch mit ein oder zwei Molecülen Jodäthyl zu verbinden, in letzterem Falle unter Entstehung eines grünen Farbstoffes.

Jodwasserstoffsaures Tribenzylmethylrosanilin [1]),

$$C_{20}H_{15}(C_6H_5CH_2)_3CH_3N_3 \, . \, JH.$$

Dasselbe entsteht durch Einwirkung einer Mischung von Benzylchlorid und Jodmethyl auf Rosanilin in methylalkoholischer Lösung. Nach kurzer Digestion im Wasserbade setzen sich metallisch glänzende nadelförmige Krystalle der Verbindung ab, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Das Salz löst sich schwer in kaltem Alkohol, etwas besser in heissem, und zwar mit schön rothvioletter Farbe. In Wasser ist das Salz fast unlöslich.

Rosanilinderivate mit aromatischen Radicalen.

Es sind Rosanilinderivate dargestellt, welche ein, zwei und drei einwerthige aromatische Radicale enthalten. Diese Producte, welche als violette und blaue Farbstoffe Verwendung finden, wurden bereits im Jahre 1861 von Girard und de Laire unter der Bezeichnung violet imperial und bleu de Lyon violet in die Technik eingeführt und von Hofmann 1863 als phenylirte Rosaniline erkannt. Die Basen entstehen neben Ammoniak durch Einwirkung von Anilin auf Rosanilin und bilden sich nach folgenden Gleichungen:

$$C_{20}H_{19}N_3 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N = \underbrace{C_{20}H_{18}(C_6H_5)N_3}_{\text{Monophenylrosanilin.}} + NH_3$$

$$C_{20}H_{18}(C_6H_5)N_3 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N = \underbrace{C_{20}H_{17}(C_6H_5)_2N_3}_{\text{Diphenylrosanilin.}} + NH_3$$

$$C_{20}H_{17}(C_6H_5)_2N_3 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N = \underbrace{C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3}_{\text{Triphenylrosanilin.}} + NH_3$$

Die Entstehung der Mono-, Di- oder Triphenylverbindung hängt von der Menge des angewandten Anilins und der Dauer der Einwirkung ab. Die rothe Farbe des Rosanilins geht durch Eintritt von Phenyl und auch von Tolyl in Violett und endlich in reines Blau über.

Unter dem Einflusse von oxydirenden Mitteln entstehen aus dem Di-

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 6, 263.

Digitized by Google

phenylamin [1]) und Ditolylamin blaue Farbstoffe, welche wahrscheinlich mit den oben erwähnten identisch sind, so dass die phenylirten Rosaniline analog den methylirten sowohl aus dem Rosanilin selbst, als auch aus substituirten Anilinen darstellbar sind. Durch Erhitzen von Methyl-, Aethyl- und Amyldiphenylamin mit Oxalsäure [2]), werden ebenfalls blaue und violette Farbstoffe erhalten.

Monophenylrosanilin, $C_{20}H_{18}(C_6H_5)N_3 + H_2O$.

Die Base [3]) bildet ein braunes Pulver, welches löslich in Alkohol, Methylalkohol und Anilin, wenig löslich in Aether und kochendem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser ist. Sie entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Rosanilin neben Di- und Triphenylrosanilin, von denen sie schwer zu trennen ist. Die Salze bilden meist bronceglänzende Krystalle, welche in Alkohol, Methylalkohol und Essigsäure mit rothvioletter Farbe löslich sind, und als Farbstoffe (violet impérial rouge) in mehr oder weniger reinem Zustande in der Technik Anwendung finden. Das essigsaure Salz ist das am meisten lösliche. Wird Monophenylrosanilin bei Gegenwart von Aetzkali mit Jodäthyl oder Jodmethyl behandelt, so werden noch ein resp. zwei Wasserstoffatome durch Aethyl resp. Methyl ersetzt, indem blauviolette Farbstoffe entstehen.

Diphenylrosanilin, $C_{20}H_{17}(C_6H_5)_2N_3 + H_2O$.

Das Diphenylrosanilin [4]) ist ein ziegelrothes Pulver, löslich in Alkohol und Holzgeist, unlöslich in Benzol und siedendem Wasser. Es entsteht durch Einwirkung von Anilin auf die Monoverbindung oder auf Rosanilin selbst. Die Salze, welche als blauviolette Farbstoffe benutzt werden (violet imperial bleu), sind unlöslich in Wasser, Aether und Benzol, dagegen löslich in Alkohol und mässig concentrirter Salzsäure.

Triphenylrosanilin, $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3 + H_2O$.

Das Triphenylrosanilin [5]) wird durch Eingiessen einer Lösung von salzsaurem Triphenylrosanilin in ammoniakhaltigem Alkohol in Wasser als weissliche, etwas graue Masse obiger Zusammensetzung ausgefällt. Es verändert sich sehr leicht und färbt sich beim Auswaschen und Trocknen, selbst im Vacuum, blau, beim Erhitzen braun. Es schmilzt gegen 110°. Die Base ist unlöslich in Wasser, selbst siedendem, löst

---

[1]) Girard und de Laire, Compt. rend. **74**, 1556. [2]) Girard, Wagner's Jahresber. 1874, 1867. [3]) A. W. Hofmann, de Laire u. Girard, Expos. univ. de Paris 1867. [4]) ibid. [5]) A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **132**, 160. Jahresber. d. Chem. 1864, 431.

Digitized by Google

sich jedoch in Alkohol, Aether, Aceton, Holzgeist und Essigsäure; sie scheidet sich in amorphem Zustande aus diesen Lösungen wieder aus.

Zur Darstellung eines Triphenylrosanilinsalzes wird ein Rosanilinsalz, am besten essigsaures oder benzoësaures Salz, mit 3 Mol. Anilin auf 170 bis 182° erhitzt, und das erhaltene Product durch Behandlung mit siedendem, etwas angesäuertem Wasser und schliesslich mit reinem Wasser gereinigt.

Wird das Triphenylrosanilin der Destillation unterworfen, so zerfällt es in Diphenylamin und Anilin. Durch reducirende Mittel geht es in Triphenylleukanilin über. Wird Triphenylrosanilin oder ein Salz desselben mit concentrirter Schwefelsäure [1]) erhitzt, so bilden sich je nach der angewandten Menge Schwefelsäure und der dabei eingehaltenen Temperatur die Mono-, Di- oder Trisulfosäure des Triphenylrosanilins, während beim Erhitzen mit einem grossen Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure die Tetrasulfosäure erhalten wird. Diese Säuren oder die Salze derselben lösen sich mit schön blauer Farbe in Wasser und werden unter der Bezeichnung bleu soluble, Nicholsonblau, Alkaliblau als blaue Farbstoffe verwerthet. Das letztere ist im Wesentlichen das Natronsalz der Monosulfosäure, $C_{20}H_{15}(C_6H_5)_3N_3 . SO_3H$.

Das Triphenylrosanilin verbindet sich mit 1 Aeq. Säure zu Salzen. Dieselben entstehen durch Auflösen der Base in den entsprechenden Säuren.

Das salzsaure Triphenylrosanilin, $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3 . HCl$, das im Handel vorkommende Anilinblau, ist ein undeutlich krystallinisches Pulver von bläulich brauner Farbe, welche bei 100° rein braun wird. Es ist vollkommen unlöslich in kaltem und siedendem Wasser, in Aether und Benzol; es löst sich, wenn auch schwierig, mit prachtvoll blauer Farbe in Alkohol und scheidet sich aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten in krystallinischen Körnern ab; beim Verdampfen bleibt es als kupferfarbene oder goldfarbene Haut. Schwefelsaures Triphenylrosanilin, $[C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3]_2 . SO_4H_2$, gleicht in seinem Aussehen dem chlorwasserstoffsauren Salz, ist jedoch weniger löslich in Alkohol. Das essigsaure Salz, welches ein wenig leichter löslich als das salzsaure Salz ist, krystallisirt ebenfalls schwer. Man kennt ausserdem das salpetersaure, jod- und bromwasserstoffsaure Salz.

Tritolylrosanilin, Triparatolylrosanilin, $C_{20}H_{16}(C_7H_7)_3N_3$.

Das essigsaure Salz dieser Verbindung wird durch Erhitzen von essigsaurem Rosanilin mit dem doppelten Gewicht Toluidin dargestellt. Das braune, metallglänzende Product löst sich mit tief indigblauer Farbe in Alkohol und liefert beim Behandeln mit ammoniakalischem Alkohol und schliesslich mit Wasser die freie Base, aus welcher sich die Salze

[1]) Bulk, Berl. chem. Ges. 5, 417.

Digitized by Google

durch Behandlung mit den betreffenden Säuren darstellen lassen. Die Salze gleichen denen des Triphenylrosanilins. Das chlorwasserstoffsaure Salz, $C_{20}H_{16}(C_7H_7)_3N_3 . HCl$, setzt sich aus siedendem Alkohol in kleinen blauen, undeutlichen Krystallen ab, welche unlöslich in Wasser sind.

Additionsproducte des Rosanilins.

Hydrocyanrosanilin[1]), $C_{20}H_{20}CNN_3$.

Das Hydrocyananilin, ein blendend weisses Krystallpulver, wird aus heisser alkoholischer Lösung in kleinen durchsichtigen, diamantglänzenden, monoklinen Krystallen erhalten. Auf Zusatz von Alkalien zu der selbst verdünnten Lösung eines seiner Salze wird es als fächerartiger, dem Chlorsilber auffallend ähnlicher Niederschlag abgeschieden. Es färbt sich am Sonnenlicht oberflächlich rosenroth. Schmelzendes Kalium scheint die Verbindung unter Rückbildung von Rosanilin zu zersetzen.

Zur Darstellung von Hydrocyanrosanilin erwärmt man mit Alkohol übergossenes essigsaures Rosanilin mit einem Fünftel seines Gewichts Cyankalium, wobei ein gelbweisses Pulver entsteht und die Flüssigkeit gelb bis braunroth wird, wenn das angewandte Rosanilinsalz nicht vollkommen rein ist. Das ausgeschiedene Pulver wird mit Alkohol gewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Ammoniak, dem etwas Cyankalium oder Blausäure zugesetzt ist, gefällt.

Die Salze des Hydrocyanrosanilins sind leicht löslich in Wasser. Das salzsaure Salz setzt sich aus sehr concentrirter Lösung in grossen, wie es scheint monoklinen Prismen ab, welche an der Luft unveränderlich sind. Das salzsaure Platindoppelsalz scheidet sich beim Verdampfen seiner Lösung als schwerer, harziger Körper aus. Pikrinsaures Kali erzeugt selbst in verdünnten Lösungen einen gelben, bei gelinder Wärme harzartig zusammenbackenden Niederschlag.

Leukanilin, $C_{20}H_{21}N_3$.

Das Leukanilin[2]) wird aus seiner salzsauren Lösung auf Zusatz von Ammoniak in Gestalt eines weissen, an der Luft sich schwach röthlich färbenden Pulvers gefällt. Es ist unlöslich in kaltem und wenig löslich in siedendem Wasser, woraus es beim Erkalten in kleinen Krystallen abgeschieden wird. Aether löst ebenfalls wenig von der Base, während sie von Alkohol leicht aufgenommen wird. Beim Erwärmen wird das

[1]) H. Müller, Zeitschr. d. Chem., 1866, 2. [2]) A. W. Hofmann, Lond. R. Soc. Proc. 12, 2. Jahresber. d. Chem. 1862, 347.

Digitized by Google

Leukanilin roth und schmilzt bei 100° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer helleren Masse erstarrt.

Das Leukanilin entsteht durch Einwirkung von Reductionsmitteln auf Rosanilin, welches dabei zwei Atome Wasserstoff aufnimmt. Man erhält es durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Rosanilin oder durch Digestion eines Rosanilinsalzes mit Schwefelammonium. Die dabei entstehende gelbe, harzige Masse wird gepulvert, mit Wasser gewaschen und in verdünnter Salzsäure gelöst. Die Lösung giebt auf Zusatz von concentrirter Salzsäure einen voluminösen braunen oder gelben Niederschlag, welcher durch wiederholtes Lösen in verdünnter und Fällen mit concentrirter Salzsäure gereinigt werden kann. Die Verbindung ist salzsaures Leukanilin, welches zur Darstellung der freien Base durch Ammoniak zersetzt wird.

Das Leukanilin wird durch Oxydationsmittel wie Bariumsuperoxyd, Eisenchlorid und besonders chromsaures Kali wieder in Rosanilin übergeführt. Durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure und Zersetzung des entstandenen Productes (Diazoleukanilin) durch Alkohol entsteht der bereits erwähnte Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{18}$. Mit Schwefelkohlenstoff, Phosphorchlorid und mehreren anderen Körpern vereinigt sich die Base zu Verbindungen, welche noch der näheren Untersuchung bedürfen.

Die Ammoniakwasserstoffatome im Leukanilin können durch Alkoholradicale ersetzt werden; solche Verbindungen, deren jedoch nur wenige existiren, sind direct aus Leukanilin und durch Reduction von substituirten Rosanilinen erhalten worden.

Die Base liefert mit drei Aequivalenten Säure Salze, welche sämmtlich in Wasser löslich sind und aus ihren Lösungen durch Säuren gefällt werden. Das salzsaure Salz, $C_{20}H_{21}N_3 \cdot 3\,HCl + H_2O$, krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in rectangulären Tafeln. Es verliert sein Krystallwasser erst bei längerem Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 100°. Das salzsaure Platindoppelsalz, $(C_{20}H_{21}N_3 \cdot 3\,HCl)_2(PtCl_4)_3 + 2\,H_2O$, ist in kaltem Wasser wenig löslich, durch kochendes Wasser wird es zersetzt. Das salpetersaure Salz, $C_{20}H_{21}N_3 \cdot 3\,NO_3H$, bildet weisse, in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Nadeln. Das schwefelsaure Salz krystallisirt ebenfalls.

Derivate des Leukanilins.

Tetramethylleukanilin[1]), $C_{20}H_{17}(CH_3)_4N_3 = \left.\begin{matrix}C_{20}H_{15}\\(CH_3)_2\\(CH_3)_2\\H_2\end{matrix}\right\} N_3$.

Dasselbe entsteht durch Erhitzen von Tetramethylrosanilin mit Schwefelammonium auf 110° und scheidet sich beim Erkalten der Flüssig-

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 6, 360.

Digitized by Google

keit in abgeplatteten Nadeln aus. Aus der salzsauren Lösung wird die Base durch Ammoniak als eine weisse, verfilzte Masse erhalten. Aus Alkohol krystallisirt sie in grossen, breitgedrückten Nadeln, welche beim Trocknen einen Stich ins Violette annehmen. Sie ist in kaltem und heissem Wasser nur wenig löslich, jedoch leicht löslich in Alkohol und Aether, zumal beim Erwärmen. Das Tetramethylleukanilin ist dreisäurig, wie die Zusammensetzung des salzsauren Platindoppelsalzes,

$$(C_{24}H_{19}N_3 \,.\, 3\,HCl)_2 \,.\, 3\,PtCl_4,$$

zeigt. Dasselbe bildet grosse, dicke Prismen, welche in Wasser löslich sind.

Das Tetramethylleukanilin leitet sich vom Leukanilin, $\left.\begin{array}{r} C_{20}H_{15} \\ H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{array}\right\} N_3$, in der Weise ab, dass vier Atome des Ammoniakwasserstoffs durch Methyl ersetzt sind, und steht in demselben Verhältniss zum Leukanilin, wie das Tetramethylrosanilin zum Rosanilin:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} C_{20}H_{13} \\ H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{array}\right\} N_3}_{\text{Rosanilin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} C_{20}H_{15} \\ H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{array}\right\} N_3}_{\text{Leukanilin}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} C_{20}H_{13} \\ (CH_3)_2 \\ (CH_3)_2 \\ H_2 \end{array}\right\} N_3}_{\text{Tetramethylrosanilin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} C_{20}H_{15} \\ (CH_3)_2 \\ (CH_3)_2 \\ H_2 \end{array}\right\} N_3}_{\text{Tetramethylleukanilin}}$$

Jodwasserstoffsaures Hexamethylleukanilindimethyljodid [1], $\left.\begin{array}{r} C_{20}H_{15} \\ (CH_3)_6 \end{array}\right\} N_3 \begin{array}{l} JCH_3 \\ JCH_3 \\ JH \end{array}.$

Dieses Leukanilinderivat, welches von Hofmann und Girard als das Trijodmethylat des Pentamethylleukanilins, $\left.\begin{array}{r} C_{20}H_{16}(CH_3)_2 \\ (CH_3)_3 \end{array}\right\} N_3 \begin{array}{l} .\,JCH_3 \\ .\,JCH_3, \\ .\,JCH_3 \end{array}$ beschrieben wurde, lässt sich bei Annahme der Fischer'schen Formel für das Leukanilin als das jodwasserstoffsaure Salz eines vollständig methylirten Leukanilins betrachten, welches sich mit 2 Mol. Jodmethyl zu einer den Ammoniumsalzen analogen Verbindung vereinigt hat, eine Anschauung, welche in den folgenden Formeln ihren Ausdruck findet:

[1]) A. W. Hofmann u. Girard, Berl. chem. Ges. 2, 448.

Digitized by Google

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{20}H_{15} \\ H_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_3}_{\text{Leukanilin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{20}H_{15} \\ (CH_3)_2 \\ (CH_3)_2 \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} N_3 \begin{matrix} JCH_3 \\ JCH_3 \\ JH \end{matrix}}_{\text{Jodwasserstoffsaures Hexamethylleukanilindimethyljodid.}}$$

Die Jodverbindung wird aus dem rohen Anilingrün (siehe S. 330) gewonnen, welches zu dem Zweck wiederholt mit Alkohol, worin sie unlöslich ist, ausgezogen wird. Beim Behandeln des unlöslichen Rückstandes mit Wasser geht das Jodid mit Hinterlassung der noch vorhandenen violetten Farbstoffe in Lösung und scheidet sich beim Verdampfen in farblosen Prismen ab. Der Körper kann ebenfalls durch zehnstündiges Erhitzen von 1 Thl. Leukanilin mit 2,5 Thln. Jodmethyl und 2 Thln. Methylalkohol auf 100⁰ erhalten werden.

Das Salz bildet schöne, oft zolllange, prismatische Krystalle, welche wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit im Vacuum getrocknet werden müssen. Durch Erhitzen an der Luft auf 120⁰ geht es in Methylviolett über. Das salzsaure Platindoppelsalz, $[C_{20}H_{16}(CH_3)_8N_3Cl_3]_2 . (PtCl_4)_3 + 2H_2O$, wird durch Platinchlorid aus der mittelst Chlorsilber vom Jod befreiten Lösung als hellgelber, undeutlich krystallinischer Niederschlag gefällt.

Das Hydrat, welchem Hofmann die Formel $C_{20}H_{15}N_3(CH_3)_8(OH)_3$ zulegt, entsteht durch Zersetzung des Jodids mittelst Silberoxyd und bildet eine farblose, stark alkalische Flüssigkeit, welche selbst durch kochende Natronlauge nicht zerlegt wird. Mit Jodwasserstoff wird die Jodverbindung regenerirt.

Triphenylleukanilin [1], $C_{20}H_{18}(C_6H_5)_3 . N_3 = \left.\begin{matrix} C_{20}H_{15} \\ (C_6H_5)_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3.$

Dasselbe entsteht durch Behandlung einer alkoholischen Lösung des salzsauren Triphenylrosanilins mit Zink und Salzsäure. Es wird durch Wasser aus der Lösung gefällt und kann aus Aether umkrystallisirt werden. Auch Schwefelammonium führt das Triphenylrosanilin in die Leukoverbindung über. Die letztere zeigt keine basischen Eigenschaften und wird durch oxydirende Mittel in die Rosanilinverbindung zurückverwandelt.

---

[1] Lond. R. Soc. Proc. **12**, 578. Jahresber. d. Chem. 1863. 418. Ann. Chem. Pharm. **132**, 160.

Digitized by Google

Violanilin, $C_{18}H_{15}N_3$.

Die Base bildet in trocknem Zustande ein braunrothes, amorphes Pulver, welches sich an der Luft schwärzt. Bei 100° enthält sie 1 Mol. Krystallwasser, welches bei höherer Temperatur entweicht. Sie schmilzt bei 120°; stärker erhitzt liefert sie ausser anderen Producten Anilin und Diphenylamin. Das Violanilin ist unlöslich in Wasser und Benzol, wenig löslich in Aether, besser in heissem Alkohol und sehr löslich in Anilin.

Das Violanilin [1]) entsteht nach Angaben von Girard, de Laire und Chapateaut durch Oxydation von reinem Anilin nach folgender Gleichung:

$$3\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right) + 3O = C_{18}H_{15}N_3 + 3H_2O.$$

Es bildet sich daher häufig bei der Fabrikation von Rosanilin als Nebenproduct und bildet einen grossen Theil des in Säure unlöslichen Rückstandes.

Zu seiner Darstellung erhitzt man arseniksaures Anilin auf 160°, wobei eine blau- bis grau-violette Masse entsteht, welche mit Kali oder Natron behandelt wird, um Arseniksäure, arsenige Säure und andere Verunreinigungen zu entfernen. Der Rückstand wird mit heissem Wasser gewaschen, darauf mit heisser, mässig concentrirter Salzsäure und endlich mit heissem Wasser behandelt. Die so erhaltene schwarze Masse ist salzsaures Violanilin, dessen alkoholische Lösung durch Zersetzen mit Kali die freie Base in braunen Flocken liefert. Häufig bilden sich bei der Darstellung huminartige Körper, welche beim Auflösen des salzsauren Violanilins in Anilin bei 100° ungelöst bleiben und durch Filtration von demselben getrennt werden können. Die Salze des Violanilins sind nicht krystallinisch. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und bilden blaue oder blauviolette Farbstoffe.

In dem Violanilin sind drei Atome Wasserstoff durch Alkoholradicale und aromatische Kohlenwasserstoffradicale ersetzt worden, und zwar sind Methyl, Aethyl, Phenyl und Tolyl in dasselbe eingeführt worden. Das Trimethylviolanilin entsteht durch Erhitzen der Base mit Jodmethyl. Das Triphenylviolanilin bildet sich durch Erhitzen von 1 Mol. Violanilin mit 3 Mol. Anilin und durch Erhitzen gleicher Aequivalente Diphenylamin mit Kohlenstoffsesquichlorid. Die Lösungen seiner Salze sind dunkelblau. Durch Erhitzen von Violanilin mit Schwefelsäure entsteht ebenfalls ein in Wasser löslicher blauer Farbstoff.

---

[1]) Girard, de Laire und Chopoteaut, Compt. rend. 63, 964. Girard und de Laire, Traité des derivés de la houille. Paris 1873, S. 500, 52, 835.

Digitized by Google

Das Violanilin hat dieselbe Zusammensetzung wie das von Hofmann und Geyger untersuchte Azodiphenylblau; vielleicht ist es mit demselben identisch. Auch dem Anilinschwarz scheint dieselbe Zusammensetzung wie dem Violanilin zuzukommen.

Mauvanilin, $C_{19}H_{17}N_3 . H_2O$.

Das Mauvanilin [1]) ist ein krystallinischer Körper von hellbrauner Farbe, welcher an der Luft dunkelbraun wird. Es enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches erst beim Erhitzen über 130⁰ unter Zersetzung entweicht. Die Base ist löslich in Aether, Alkohol und Benzol, unlöslich in kaltem und heissem Wasser. Die Lösungen sind violett und werden durch Reductionsmittel entfärbt.

Das Mauvanilin bildet sich nach Girard, de Laire und Chapoteaut durch Einwirkung gewisser Oxydationsmittel auf 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Toluidin nach folgender Gleichung:

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N\right) + \left.\begin{matrix}C_7H_7\\H_2\end{matrix}\right\} N = C_{19}H_{17}N_3 + 3\,H_2O.$$

Es entsteht daher bei der Darstellung des Rosanilins und kann aus den bei der Fabrikation erhaltenen Rückständen gewonnen werden.

Zur Darstellung erhitzt man 100 Thle. eines Gemenges von 1 Mol. Toluidin und 2 Mol. Anilin mit 150 Thln. Arsensäure auf 160 bis 180⁰. Aus dem entstandenen Product, welches Rosanilin, Chrysanilin, Violanilin und Mauvanilin enthält, werden mit kochendem Wasser die arsenigsauren Salze des Rosanilins und Chrysanilins ausgezogen, während die Salze des Violanilins und Mauvanilins ungelöst bleiben. Dem Gemenge derselben wird mit überschüssigem Kali oder Natron die arsenige Säure entzogen, und der Rückstand mit kochendem Wasser, worin er unlöslich ist, gewaschen. Dieses unlösliche Product, welches ausser den beiden Basen noch Spuren von Rosanilin und Chrysanilin enthält, wird mit salzsäurehaltigem Wasser gekocht, welches nur das Salz des Mauvanilins, nebst den kleinen Mengen Rosanilin und Chrysanilin löst, während das Violanilin zurückbleibt. Aus dieser Lösung wird das salzsaure Mauvanilin durch Kochsalz gefällt, wobei man die Vorsicht gebraucht, dasselbe nicht im Ueberschuss zuzusetzen, um die Fällung des Rosanilins und Chrysanilins zu verhindern. Das Salz wird dann durch mehrfaches Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt und die freie Base aus der alkoholischen Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Kali gefällt.

Die Salze des Mauvanilins werden durch Behandlung der freien Base mit Säuren dargestellt. Sie krystallisiren meist gut, besonders das

---

[1]) Girard, de Laire und Chapoteaut, Compt. rend. 64, 416. Girard und de Laire, Traité des derivés de la houille. Paris 1873, S. 502.

Digitized by Google

schwefelsaure und chlorwasserstoffsaure Salz. Das essigsaure Mauvanilin ist wegen seiner leichten Löslichkeit schwer krystallisirt zu erhalten. Die Lösungen der Salze sind malven-blau-violett und besitzen stark färbende Kraft.

Im Mauvanilin sind ebenfalls drei Atome Wasserstoff durch Methyl, Aethyl, Phenyl und Tolyl ersetzt worden. Das Trimethylmauvanilin ist ein braunes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Es giebt mit Jodwasserstoffsäure, Salzsäure und Essigsäure gut krystallisirende Salze, welche mit blau-violetter Farbe löslich sind. Die Base kann sich noch mit Jodmethyl verbinden, indem blaue und grüne Farbstoffe entstehen. Die Aethylverbindung ist dem methylirten Product sehr ähnlich. Das Triphenylmauvanilin, durch Erhitzen von Anilin und Mauvanilin dargestellt, ist ein hellbrauner krystallinischer Körper, in Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol löslich. Die Salze desselben sind schön blaue Farbstoffe. Durch Erhitzen mit Toluidin entstehen ähnliche Producte.

Chrysanilin, Anilingelb, $C_{20}H_{17}N_3$.

Diese Base [1]), welche zuerst von Nicholson beobachtet wurde, findet sich unter den Nebenproducten der Darstellung des Rosanilins. Sie wird aus dem harzigen, von Rosanilin befreitem Rückstande in der Weise gewonnen, dass man denselben einige Zeit der Einwirkung von Wasserdampf aussetzt, wodurch ein Theil des Chrysanilins gelöst wird; aus dieser Lösung wird durch Salpetersäure schwerlösliches salpetersaures Chrysanilin gefällt.

Das Chrysanilin, welches nach Hofmann bei 100° die Formel $C_{20}H_{17}N_3 . H_2O$ besitzt, bildet ein amorphes, gelbes Pulver vom Aussehen des chromsauren Bleies; es ist fast unlöslich in Wasser, jedoch leicht löslich in Alkohol und Aether.

Das Chrysanilin enthält drei durch einwerthige Kohlenwasserstoffradicale ersetzbare Wasserstoffatome. Es bildet mit 1 und 2 Aeq. Säure krystallisirbare Salze. Die freie Base sowohl wie auch die Salze färben Seide und Wolle goldgelb.

Das zweifach salzsaure Chrysanilin, $C_{20}H_{17}N_3 . (HCl)_2$, wird bei Zusatz von starker Salzsäure zu einer Lösung von Chrysanilin in verdünnter Salzsäure als schuppig krystallinischer Niederschlag erhalten, welcher leicht in Wasser, weniger in Alkohol und nicht in Aether löslich ist. Es bildet mit 1 Mol. Wasser ein Hydrat. Bei längerem Erhitzen auf 160 bis 180° geht es unter Verlust von Salzsäure in das einfach salzsaure Salz, $C_{20}H_{17}N_3 . HCl$, über. Das Platin-

---

[1]) Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1862, 347. Berl. chem. Ges. **2**, 378.

Digitized by Google

doppelsalz krystallisirt in prachtvollen, grossen Tafeln. Das einfach salpetersaure Salz, $C_{20}H_{17}N_3 . NO_3H$, bildet sich beim Kochen von Salpetersäure mit überschüssigem Chrysanilin und scheidet sich beim Erkalten in rubinrothen Nadeln aus. Seine Lösung giebt beim Vermischen mit concentrirter Salpetersäure rothe Nadeln des zweifach sauren Salzes, welche dem Ferridcyankalium ähnlich sind und durch Wasser zersetzt werden. Die salpetersauren Salze sind schwer löslich in Wasser, so dass eine Lösung von 1 Thl. Salpeter in 100 Thln. Wasser sofort durch Chrysanilinsalze gefällt wird. Das zweifach pikrinsaure Salz, $C_{20}H_{17}N_3 . [C_6H_3(NO_2)_3O]_2$, entsteht beim Vermischen eines Chrysanilinsalzes mit einer wässerigen oder alkoholischen Lösung von Pikrinsäure und bildet schwer lösliche, schöne Nadeln. Es hält bei 100° noch 1 Mol. Wasser zurück; bei 110° getrocknet wird es wasserfrei.

Trimethylchrysanilin, $C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3$. Beim fünf- bis sechsstündigen Digeriren einer methylalkoholischen Lösung von 1 Mol. Chrysanilin und 4 Mol. Jodmethyl bilden sich glänzende Nadeln des zweifach jodwasserstoffsauren Salzes dieser Base. Das Salz wird mit Alkohol gewaschen, aus heissem Wasser umkrystallisirt, und aus der wässerigen Lösung durch Erwärmen mit Silberoxyd die freie Base abgeschieden. Dieselbe bildet ein braungelbes, amorphes Pulver, welches unlöslich in Wasser, jedoch löslich in Alkohol ist. Das salzsaure und bromwasserstoffsaure Salz sind leicht, das pikrinsaure und salpetersaure schwer löslich in Wasser. Das zweifach jodwasserstoffsaure Salz, $C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3 . (JH)_2$, bildet prachtvolle rothe Nadeln; aus seiner heiss gesättigten Lösung krystallisiren nach Zusatz von Ammoniak gelbe Nadeln des einfach jodwasserstoffsauren Trimethylchrysanilins, $C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3 . JH$.

Triäthylchrysanilin, $C_{20}H_{14}(C_2H_5)_3N_3$, wird in analoger Weise wie die Methylverbindung aus Chrysanilin und Jodäthyl gewonnen. Das zweifach jodwasserstoffsaure Salz, $C_{20}H_{14}(C_2H_5)_3N_3 . (JH)_2$, gleicht der Methylverbindung; es enthält 2 bis 3 Mol. Wasser, welche bei 100° entweichen. Das salzsaure Platindoppelsalz krystallisirt in feinen, in Wasser nur wenig löslichen Nadeln.

Durch Einwirkung von Anilin auf Chrysanilin werden phenylirte Derivate gebildet.

Durch Einwirkung von Arsensäure oder von salpetersaurem Quecksilberoxydul auf Toluidin erhielten Girard und de Laire einen basischen Körper, welchen sie Chrysotoluidin nannten, und dessen Entstehung sie durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$3\left(\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H_2\end{matrix}\right\}N\right) + 3O = C_{21}H_{21}N_3 + 3H_2O.$$

Digitized by Google

Diese Verbindung, welche in ihrer Zusammensetzung um 1/4 Proc. Kohlenstoff und 1 Proc. Wasserstoff von dem Chrysanilin abweicht, besitzt mit demselben in Bezug auf Eigenschaften und Abkömmlinge eine so grosse Aehnlichkeit, dass die Entdecker die beiden Basen für identisch oder mindestens isomer halten. Das Trimethyl, Triäthyl, Triphenyl und Tritolylchrysanilin, von denen die Methyl- und Tolylverbindung nicht nur durch Einwirkung von Jodmethyl, resp. Toluidin auf Chrysotoluidin, sondern auch durch Behandlung von Methyltoluidin mit Oxydationsmitteln und von Ditolylamin mit Kohlenstoffsesquichlorid entstehen, bilden schöne orangerothe und braune Farbstoffe.

Legt man dem Chrysanilin die Formel $C_{21}H_{21}N_3$ bei, so bilden die vier unter dem Einfluss gewisser Oxydationsmittel aus einem Gemenge von Anilin und Toluidin entstehenden Farbstoffe eine homologe Reihe und sind ausserdem die einzig möglichen Producte, welche aus einem solchen Gemenge entstehen können, wenn jedes Mal drei Molecüle der Basen, unter Abgabe von sechs Atomen Wasserstoff, an der Reaction theilnehmen:

$$\underbrace{3\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{3 Mol. Anilin}} - 6\,H \text{ bilden: } \underbrace{C_{18}H_{15}N_3}_{\text{Violanilin}}$$

$$\underbrace{2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{2 Mol. Anilin}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{1 Mol. Toluidin}} - 6\,H \text{ bilden: } \underbrace{C_{19}H_{17}N_3}_{\text{Mauvanilin}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{1 Mol. Anilin}} + \underbrace{2\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{2 Mol. Toluidin}} - 6\,H \text{ bilden: } \underbrace{C_{20}H_{19}N_3}_{\text{Rosanilin}}$$

$$\underbrace{3\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{3 Mol. Toluidin}} - 6\,H \text{ bilden: } \underbrace{C_{21}H_{21}N_3}_{\text{Chrysanilin.}}$$

Digitized by Google

Mauveïn, $C_{27}H_{24}N_4$.

Anilinpurpur, Indisin, Rosolan, Violin, Tyralin, Anilëin etc.

Das schwefelsaure Salz [1]) dieser Base wurde, wie bereits angeführt, zuerst von Perkin (1856) in grösseren Mengen dargestellt und als Anilinpurpur in den Handel gebracht. Die Formel $C_{27}H_{24}N_4$ (der bei 150^0 getrockneten Substanz), welche Perkin der Base zuerst zulegte, ist nicht als ganz sicher anzunehmen; wenigstens scheint Perkin später der Formel $C_{26}H_{24}N_4$ [2]) den Vorzug zu geben.

Die Darstellung des Anilinpurpurs ist nach Perkin folgende: Eine kalte verdünnte Lösung von käuflichem schwefelsaurem Anilin (Gemenge von Anilin nebst Ortho- und Paratoluidin) wird mit einer verdünnten Lösung von saurem chromsaurem Kali vermischt und einige Stunden sich selbst überlassen. Der entstandene schwarze Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen zur Entfernung harziger Substanzen mit leichtem Steinkohlentheeröl behandelt. Aus dem Rückstande wird durch Kochen mit Alkohol oder Methylalkohol der Farbstoff ausgezogen und durch Verdunsten aus der Lösung abgeschieden. Der hier angeführte Process ist in der Technik in vielfacher Weise modificirt worden. Es sind andere Mengen der anzuwendenden Materialien vorgeschlagen und andere Temperaturverhältnisse bei der Darstellung eingehalten. Die bei der Reinigung des Farbstoffes angewandten Lösungsmittel, der Holzgeist und Alkohol, sind durch andere Substanzen, z. B. 1- bis 2procentige Essigsäure, ersetzt, und auch das chromsaure Kali hat manchen sonstigen Oxydationsmitteln Platz gemacht, von denen jedoch nur wenige, wie Chlorkalk, chlorsaures Kali und Kupferchlorid in der Technik verwerthet sind.

Die freie Base bildet ein krystallinisches, fast schwarzes, glitzerndes Pulver. Sie löst sich in Alkohol zu einer violetten Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Säuren sofort eine Purpurfarbe annimmt. Sie ist fast unlöslich in Wasser, Aether und Benzol. Die Base zersetzt sich beim starken Erhitzen unter Bildung eines basischen Oels, welches jedoch kein Anilin zu sein scheint. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht ein blauer Farbstoff. Die basischen Eigenschaften des Mauveïns sind stark ausgeprägt, da es Ammoniak aus seinen Salzen austreibt. Mit 1 Aeq. Säure entstehen krystallisirbare Salze.

---

[1]) Perkin, Jahresber. d. Chem. 1859, 756. Ann. Chem. Pharm. 131, 201. Hofmann, Reports by the Juries. International Exhibition of 1862. Class II, Section A. Chemical Products and Processes.

[2]) Proc. R. Inst. C. B. 5, 569.

Digitized by Google

Das chlorwasserstoffsaure Mauveïn, $C_{27}H_{24}N_4 . HCl$ (bei 100⁰), durch directe Vereinigung der freien Base mit Chlorwasserstoffsäure dargestellt, scheidet sich aus der heissen alkoholischen Lösung in kleinen Prismen ab, welche grünen Metallglanz zeigen. Es ist mässig löslich in Alkohol, weniger in Wasser, fast unlöslich in Aether. Es bildet ein gut krystallisirendes Platindoppelsalz und liefert ebenfalls mit Goldchlorid eine krystallinische Doppelverbindung. Das bromwasserstoffsaure Mauveïn, $C_{27}H_{24}N_4 . BrH$, und das entsprechende jodwasserstoffsaure Salz, $C_{27}H_{24}N_4 . JH$, sind der salzsauren Verbindung sehr ähnlich, nur sind sie weniger löslich, und zwar ist die Jodwasserstoffverbindung am wenigsten löslich. Das schwefelsaure Mauveïn, $(C_{27}H_{24}N_4)_2 . H_2SO_4$, ist der ursprüngliche Anilinpurpur. Das essigsaure Salz, $C_{27}H_{24}N_4 . CH_3CO_2H$, bildet grüne, glänzende Krystalle. Das kohlensaure Mauveïn ist ebenfalls krystallinisch.

Anilinfarben von unbestimmter Zusammensetzung.

Ausser den bis jetzt beschriebenen Körpern ist aus dem Anilin und Rosanilin noch eine grosse Anzahl von Farbstoffen dargestellt, welche technische Verwendung finden, über deren chemische Natur jedoch nur sehr wenig bekannt ist, da bei den meisten nicht einmal die Zusammensetzung bestimmt ist. Es sollen hier nur die wichtigsten angeführt werden.

Anilingrün [1]).

Nachdem bereits Lauth gezeigt hatte, dass durch Einwirkung von Aldehyd auf schwefelsaures Rosanilin ein blauer, jedoch unbeständiger Farbstoff entsteht, wurde von Cherpin die Entdeckung gemacht, dass dieser Farbstoff durch unterschwefligsaures Natron in ein beständiges Grün umgewandelt wird. Zur Darstellung sind verschiedene Vorschriften angegeben und ist folgende zu empfehlen. Eine Lösung von 300 Thln. Rosanilin in 900 Thln. eines Gemisches von 13 Thln. Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser wird mit 450 Thln. rohem Aldehyd nach und nach gemengt und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die homogen gewordene Masse sich mit blaugrüner Farbe in angesäuertem Wasser löst. Das Product wird dann in eine kochende Lösung von 900 Thln. unterschwefligsaurem Natron in 60 Liter Wasser gegeben, zum Kochen erhitzt, filtrirt und am besten sogleich benutzt. Soll Aldehydgrün in fester Form dargestellt werden, so wird es mit essigsaurem Natron oder Tannin gefällt.

---

1) Hofmann, de Laire u. Girard, Expos. univ. d. Paris 1867. Matières colorantes derivés de la houille. Hofmann, Berl. chem. Ges. 3, 761.

Digitized by Google

Das feste, durch Verdunsten der alkoholischen Lösung in amorphem Zustande erhaltene Grün besitzt nach Hofmann nahezu die Formel:

$$C_{27}H_{27}N_3S_2O.$$

Anilinbraun, Anilingelb und Anilinroth.

Eine braune Anilinfarbe wird durch Erhitzen von 1 Thl. essigsaurem und arsensaurem Rosanilin mit 4 Thln. salzsaurem Anilin auf 240° dargestellt. Der Farbstoff ist löslich in Wasser, Alkohol und Säuren. Ausserdem sind braune Farbstoffe durch Behandlung von Rosanilin mit Ameisensäure und Zinkpulver dargestellt worden. Gelbe Farbstoffe werden durch Einwirkung salpetriger Säure auf Anilin oder Rosanilin dargestellt, zu letzteren gehört das orange färbende Zinalin von Vogel.

Ein schön rother Farbstoff, das Geranosin, wird durch Oxydation von Rosanilin mit salpetersaurem Baryt resp. Kalk oder mit den Superoxyden dieser Metalle dargestellt. Ein ebenfalls rother Farbstoff ist das Phoenicin, welches durch Oxydation von Mauveïn mit Bariumsuperoxyd gewonnen wird.

Anilinschwarz.

Anilinschwarz, welches zuerst von Lightfoot dargestellt wurde, entsteht durch Elektrolyse von Anilinsalzen oder durch Einwirkung von Wasserstoff entziehenden Mitteln, wie Ozon, Chlor und niedrigen Oxydationsstufen des Chlors auf dieselben. Zu seiner Darstellung wird das Anilinsalz mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und einem Metallsalz (Chlorkupfer, schwefelsaures Kupferoxyd oder ein vanadinsaures Salz sind die gebräuchlichsten) behandelt. Das elektrolytische, aus salzsaurem Anilin dargestellte Schwarz ist nach Goppelsröder[1]) das salzsaure Salz einer Base $C_{24}H_{20}N_4$, und besitzt die Zusammensetzung $C_{24}H_{21}N_4Cl$. Nietzki[2]) giebt dem durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd auf salzsaures Anilin entstehenden Product die Formel $C_{18}H_{15}N_3 . HCl$, während nach Kaiser[3]) einem Anilinschwarz, welches mit Hülfe verschiedener Metallsalze dargestellt war, die Formel $C_{20}H_{10}N_2$ zukommt.

---

[1]) Wagner's Jahresber. 1876, 970. [2]) Berl. chem. Ges. 9, 616.
[3]) Wagner's Jahresber. 1876, 977. Ueber Anilinschwarz siehe auch Rosenstiehl, Berl. chem. Ges. 9. 640.

Digitized by Google

Amine des Naphtalins, $C_{10}H_8$.

Die Amine des Naphtalins entstehen in ganz ähnlicher Weise wie diejenigen des Benzols und seiner Homologen. Auch in ihren Umwandlungen zeigen sie ein ganz ähnliches Verhalten wie die früher beschriebenen Amine.

Naphtylamin, Amidonaphtalin.

Zusammensetzung: $C_{10}H_9N = \left.\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$ oder $C_{10}H_7 \,.\, NH_2$.

Das Naphtylamin ist in zwei isomeren Modificationen bekannt, welche als α- und β-Verbindung unterschieden werden.

α-Naphtylamin (Naphtalidin, Naphtalidam).

Dasselbe wurde von Zinin entdeckt. Es krystallisirt in feinen, weissen, seideglänzenden, flachen Nadeln, welche sich nach längerer Zeit erst violett, dann dunkler färben. Am besten krystallisirt es aus heissem Anilin. Es schmilzt bei 50^0 und lässt sich bei 300^0 unzersetzt destilliren. Der Geruch der Base ist sehr stark und unangenehm; der Geschmack scharf und bitter. Sie löst sich in Aether und heissem Alkohol, ist jedoch fast unlöslich in Wasser.

Das α-Naphtylamin entsteht durch Einwirkung von reducirenden Mitteln auf α-Nitronaphtalin (Schmelzpunkt 61^0), durch Zersetzung von sog. thionaphtamsaurem Kali [1]) mit Schwefelsäure, oder durch Destillation desselben mit überschüssigem, frisch gebranntem Kalk, wie folgende Gleichungen zeigen:

---

[1]) Piria, Ann. Chem. Pharm. **78**, 62.

Digitized by Google

$$\underbrace{C_{10}H_7NO_2}_{\text{Nitronaphtalin}} + 6H = \left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_2\end{matrix}\right\} N + 2H_2O.$$

$$\underbrace{C_{10}H_6NH_2SO_3K}_{\text{Thionaphtamsaures Kali.}} + H_2O = \left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_2\end{matrix}\right\} N + SO_4\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right.$$

Als Reductionsmittel für das Nitronaphtalin können, wie bei der Darstellung des Anilins und Nitrobenzols die verschiedenartigsten Substanzen angewandt werden. Zinin [1]) benutzt Schwefelammonium, Roussin [2]) Zinn und Salzsäure, Böttger [3]) Zink und Salzsäure. Zur Darstellung im Grossen ist wohl am geeignetsten die von Bechamps [4]) aufgefundene und auch bei der Darstellung des Anilins angewandte Methode: Behandlung des Nitronaphtalins mit Eisen und Essigsäure. Man erhitzt am besten in einer eisernen Retorte 2 Thle. Nitronaphtalin mit 3 Thln. Eisenfeilspänen und so viel Essigsäure, dass die Mischung davon bedeckt ist, bis zum Schmelzen des Nitronaphtalins und lässt die Reaction ohne weiteres Erhitzen zu Ende gehen. Die resultirende Masse wird zunächst für sich destillirt, wobei im Anfang Wasser und Essigsäure überdestilliren, dann mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Aetzkalk oder Kalihydrat gemengt und weiter destillirt, wobei die Base als bald erstarrendes Oel übergeht. Dasselbe wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, das schwefelsaure Salz umkrystallisirt und die freie Base aus der siedenden Lösung mit Ammoniak gefällt. Zur Darstellung kleiner Mengen ist jedenfalls die Behandlung des Nitronaphtalins mit Zinn und Salzsäure vorzuziehen.

In seinen Umwandlungen ist das Naphtylamin dem Anilin sehr ähnlich. Unter dem Einfluss von oxydirenden Substanzen, z. B. Chromsäure oder Eisenchlorid bildet sich in den Lösungen seiner Salze zunächst ein blauer Niederschlag, welcher bald in purpurrothes Oxynaphtylamin übergeht.

Die basischen Eigenschaften des Naphtalins sind nicht sehr ausgeprägt; es reagirt nicht auf Lackmus und wird aus seinen Salzen durch Ammoniak abgeschieden. Die Salze zeigen noch schwach den Geruch der Base. Im feuchten Zustande verändern sie sich an der Luft sehr leicht. Salzsaures α-Naphtylamin, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_3\end{matrix}\right\} NCl$, krystallisirt aus seiner heiss gesättigten wässerigen Lösung in langen asbestartigen Nadeln, aus Alkohol in glänzenden Schuppen. Seine alkoholische und wässerige Lösung wird in nicht zu verdünntem Zustande durch concentrirte Salzsäure gefällt. Das Salz sublimirt bei 206⁰ und ist in trocknem Zustande luftbeständig. Das Platindoppelsalz, $\left(\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_3\end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4$,

---

[1]) Zinin, Ann. Chem. Pharm. **44**, 283. [2]) Wagner's Jahresber. 1861, 545. [3]) Chem. Centralbl. 1864, 1098. [4]) Ann. Chem. Pharm. **92**, 401.

Digitized by Google

ist ein bräunlicher, krystallinischer, in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslicher Niederschlag. Mit Quecksilberchlorid entsteht in der Lösung des salzsauren Salzes ebenfalls ein krystallinisches Doppelsalz. Salpetersaures α-Naphtylamin, durch Auflösen der freien Base in schwacher, von salpetriger Säure freier Salpetersäure dargestellt, krystallisirt in glänzenden, kleinen Schuppen. Oxalsaures α-Naphtylamin. Das neutrale Salz, $\left(\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_3\end{matrix}\right\}N\right)_2 O_2C_2O_2 + H_2O$, krystallisirt in schmalen, dünnen Blättchen; das saure Salz, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_3\end{matrix}\right\}NHO_2C_2O_2$, bildet weisse, warzenähnliche Massen, welche sich in Wasser oder Alkohol lösen. Beim Erhitzen des neutralen Salzes entsteht Oxanaphtalid und Naphtylformamid (siehe diese). Das schwefelsaure α-Naphtylamin, $\left(\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_3\end{matrix}\right\}N\right)_2 O_2SO_2$, krystallisirt in weissen, silberglänzenden Schuppen. Es ist schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, in siedendem löst es sich jedoch leicht. Das trockne Salz bleibt an der Luft unverändert, feucht wird es roth. Beim Erhitzen tritt Zersetzung ein. Das phosphorsaure Salz bildet weisse, silberglänzende Schuppen, welche sich an der Luft leicht röthen. Das pyrophosphorsaure Salz ist ein in Wasser und Alkohol sehr schwer lösliches weisses Pulver.

β-Naphtylamin[1]).

Dasselbe krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 112° schmelzen. Es ist ohne Einfluss auf Lackmuspapier und frei von dem charakteristischen Geruch des α-Naphtylamins. Die Farbenreactionen, welche die α-Base mit Eisenchlorid, Chromsäure, Chlorkalk mit salpetrigsäurehaltigem Alkohol und etwas Salzsäure zeigt, fehlen ihm ebenfalls. Die wässerige Lösung fluorescirt stark blau. Zur Darstellung des β-Naphtylamins wird Bromnitronaphtalin (Schmelzpunkt 131 bis 132°) mit Zinn und verdünnter Salzsäure zwei Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht, die entstandene Lösung nach der Befreiung von ungelöstem Zinn mit Natronlauge zersetzt, die freie Base mit überhitztem Wasserdampf überdestillirt und durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt.

Die Salze des β-Naphtylamins krystallisiren gut. Die Base wird aus den Lösungen derselben durch Ammoniak gefällt. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, bildet farblose, in Wasser und Alkohol leicht, in verdünnter Salzsäure schwer lösliche Blättchen. Das Platindoppelsalz, $\left(\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_3\end{matrix}\right\}NCl\right)_2 . PtCl_4$, krystallisirt in gelben Blättchen. Das

[1]) Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 183, 258.

Digitized by Google

schwefelsaure β-Naphtylamin, $\left(\begin{matrix} C_{10}H_{17} \\ H_3 \end{matrix}\right\} N \Big)_2 O_2SO_2$, ist ziemlich schwer löslich in Wasser und krystallisirt aus siedender Lösung in schönen farblosen Blättchen. Das pikrinsaure Salz bildet lange, gelbe Nadeln, löslich in Alkohol.

Derivate der Naphtylamine.

Chlornaphtylamin[1]), $\left.\begin{matrix} C_{10}H_6Cl \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, scheidet sich aus der Lösung seines salzsauren Salzes durch Ammoniak in weissen, flockigen Massen ab, welche getrocknet bei 93 bis 94° schmelzen. Es besitzt keinen an α-Naphtylamin erinnernden Geruch. Zur Darstellung der Verbindung wird Nitrodichlornaphtalin, $C_{10}H_5Cl_2NO_2$ (Schmelzpunkt 129°), mit Zinn und Salzsäure reducirt, wobei nur das eine Chloratom eliminirt wird, und die Base auf dem gewöhnlichen Wege aus dem Zinndoppelsalz abgeschieden. Das Chlornaphtylamin ist eine schwache Base. Die Salze werden durch kochendes Wasser theilweise zersetzt. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_6Cl \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl + H_2O$, krystallisirt aus concentrirter Lösung in langen, schönen Prismen; bei schneller Krystallisation in flockigen Massen. Das Zinndoppelsalz, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_6Cl \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl \cdot SnCl_2$, bildet schöne, grosse Krystallblätter, welche in Wasser schwer löslich sind. Das saure schwefelsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_6Cl \\ H_3 \end{matrix}\right\} NHO_2SO_2$, krystallisirt in Bündeln von länglichen Blättern, welche sich langsam in Wasser lösen.

Bromnaphtylamin[2]), $\left.\begin{matrix} C_{10}H_6Br \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, wird durch Kochen von Acetbromnaphtalid (Schmelzpunkt 193°) mit Kalilauge dargestellt. Es krystallisirt aus Alkohol in schmutzig braunen, zu grossen Warzen vereinigten Nadeln von höchst widerlichem Geruch. Der Schmelzpunkt liegt bei 94°. Das salzsaure und schwefelsaure Salz sind durch schöne Krystallformen ausgezeichnet.

α-Nitronaphtylamin[3]). Dasselbe krystallisirt in dünnen, orangegelben Nadeln, welche oft in einander verfilzt erscheinen, schmilzt bei 191°; es besitzt ein grosses Färbevermögen für Wolle, welche dadurch eine schön orangegelbe Farbe annimmt. In Wasser ist es schwer, in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht löslich. Es bildet keine Salze. Das α-Nitronaphtylamin entsteht durch Zersetztung von Acetnitronaphtalid (Schmelzpunkt 171°) mit der berechneten Menge Kali (1 Mol. der Acetyl-

---

[1]) Atterberg, Berl. chem. Ges. **9**, 1730. [2]) Rother, Berl. chem. Ges. **4**, 850. [3]) Liebermann, Ann. Chem. Pharm. **183**, 231.

Digitized by Google

verbindung und 1 Mol. Kali). Bei Gegenwart von überschüssigem Kali entsteht Nitronaphtol [1]), wie folgende Gleichungen zeigen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{10}H_6NO_2 \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Acetnitronaphtalid}} + 2\,KOH = \underbrace{(C_{10}H_6NO_2)OK}_{\text{Nitronaphtolkalium}} + NH_3 + C_2H_3O_2K.$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_{10}H_6NO_2 \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{Acetnitronaphtalid}} + KOH = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{10}H_6NO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Nitronaphtylamin.}} + C_2H_3O_2K.$$

Man erhitzt die Substanzen in alkoholischer Lösung bis Ammoniakentwicklung eintritt. Da das Acetnitronaphtalid kein einheitliches Product ist, sondern aus zwei nicht trennbaren isomeren Verbindungen besteht, so erhält man neben der oben beschriebenen Base noch ein anderes Nitronaphtylamin, welches sich in der Mutterlauge des ersteren befindet. Letzteres Product, β-Nitronaphtylamin, welches noch nicht in ganz reinem Zustande erhalten ist, schmilzt bei ungefähr 158°. Beim Kochen mit Kali liefert es Nitronaphtol vom Schmelzpunkt 128°, während die α-Verbindung Nitronaphtol vom Schmelzpunkt 164° erzeugt.

γ-Nitronaphtylamin [2]), $\left.\begin{matrix} C_{10}H_6NO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, welches durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dinitronaphtalin (Schmelzpunkt 211°) entsteht, scheidet sich aus siedender wässeriger Lösung in kleinen, rothen, glänzenden Krystallen ab. Es schmilzt bei 118 bis 119°. Die Base verbindet sich mit Säuren und wird daraus durch Ammoniak gefällt. Das schwefelsaure Salz, $\left(\left.\begin{matrix} C_{10}H_6NO_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\right)_2 O_2SO_2 + 2\,H_2O$, bildet lange, glänzende Nadeln, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind.

Bromnitronaphtylamin [3]), $\left.\begin{matrix} C_{10}H_5BrNO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, wird durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen von Acetbromnitronaphtalid (Schmelzpunkt 232°) mit alkoholischem Ammoniak auf 160 bis 170°, oder durch Erhitzen mit alkoholischem Kali dargestellt.

Die Base bildet lange Krystalle, welche bei 200° schmelzen. Sie lässt sich aus Alkohol und Eisessig umkrystallisiren. Löst man möglichst viel der Base in concentrirter Schwefelsäure, so scheiden sich Nadeln des schwefelsauren Salzes ab, welche jedoch durch Feuchtigkeit zersetzt werden.

Beim Oxydiren mit Salpetersäure liefert die Base Phtalsäure. Durch Ueberführung des Bromnitronaphtalins in die Diazoverbindung und Zer-

---

[1]) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **169**, 87. [2]) Berl. chem. Ges. **6**, 342. [3]) Liebermann, Ann. Chem. Pharm. **183**, 260.

Digitized by Google

setzen der letzteren mit Alkohol entsteht Bromnitronaphtalin (Schmelzpunkt 131 bis 132°).

Dinitronaphtylamin[1], $\left.\begin{matrix}C_{10}H_5(NO_2)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$, entsteht durch Erhitzen von Acetdinitronaphtalid (Schmelzpunkt 247°) mit alkoholischem Ammoniak auf 140°. Es bildet citronengelbe Nadeln, welche bei 235° schmelzen.

Oxynaphtylamin, Amidonaphtol[2],

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_6(OH)\\H_2\end{matrix}\right\}N \text{ oder } C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}\right. .$$

Die freie Base ist nicht bekannt. Es sind jedoch die Salze von zwei isomeren Modificationen, welche dem α- und β-Nitronaphtylamin entsprechen, dargestellt worden.

α-Amidonaphtol. Das salzsaure Salz der Base, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6OH\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, wird durch Reduction von α-Nitronaphtol (Schmelzpunkt 164°) mit Zinn und Salzsäure und Zersetzung des entstandenen weissen, bisweilen gut ausgebildete rhombische Krystalle bildenden Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff dargestellt. Es krystallisirt in weissen Nadeln oder in nadelförmigen, sehr lang gestreckten Blättchen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Die trockene Verbindung ist beständig; feucht färbt sie sich violett. Die Lösung färbt Fichtenholz orange. Das Salz wird durch die verschiedenartigsten oxydirenden Mittel in Naphtochinon, $C_{10}H_6O_2$, übergeführt.

β-Amidonaphtol. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6OH\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, in derselben Weise, wie die α-Verbindung aus β-Nitronaphtol (Schmelzpunkt 128°) dargestellt, krystallisirt in weissen, breiten Blättchen. Die Lösung färbt ebenfalls Fichtenholz orange. Mit Alkalien und Luft geschüttelt, wird die Lösung dauernd schön grasgrün, die der α-Verbindung schmutzig grün, bald in gelb übergehend. Das Salz liefert kein Naphtochinon. Das pikrinsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6OH\\H_3\end{matrix}\right\}NOC_6H_2(NO_2)_3$, fällt durch Pikrinsäure aus verdünnten Lösungen des salpetersauren β-Amidonaphtols als gelbes Krystallpulver aus.

Aethylnaphtylamin, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$. Die freie Base ist nicht bekannt. Das bromwasserstoffsaure Salz[3], $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}NBr$, entsteht

---

[1]) Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 183, 274. [2]) Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 183, 247. [3]) Limpricht, Ann. Chem. Pharm. 99, 117.

beim Erhitzen von Bromäthyl mit Naphtylamin, oder auch durch längere Einwirkung der beiden Substanzen auf einander bei gewöhnlicher Temperatur. Es bildet röthlich gefärbte, warzige Krystalle; aus seiner Lösung scheidet Kalilauge Naphtylamin ab. Das jodwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}NJ$, aus Jodäthyl und Naphtylamin erhalten, krystallisirt in glänzenden, vierseitigen Prismen.

Phenylnaphtylamin[1]), $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, zu Warzen vereinigten Krystallen, welche bei 60° schmelzen. Es siedet bei ungefähr 315° unter 528 Millimeter Druck; Alkohol, Benzol und Aether lösen dasselbe; die Lösungen sind dichroitisch. Die Lösung der Base in Schwefelsäure nimmt auf Zusatz einer Spur Salpetersäure eine grüne Farbe an, die allmälig blau wird. Das Phenylnaphtylamin entsteht durch Erhitzen von salzsaurem Naphtylamin mit Anilin nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_3\end{matrix}\right\}NCl + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = NH_4Cl + \left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Zu seiner Darstellung erhitzt man die Substanzen ungefähr 36 Stunden in geschlossenen Gefässen auf 280°, behandelt die resultirende Masse mit Salzsäure und darauf mit heissem Wasser, wobei sich durch Zersetzung des salzsauren Salzes die freie Base als bald erstarrendes Oel abscheidet, während die Salze der anderen Basen in Lösung bleiben. Die Substanz wird mit Alkalilösung gekocht und aus Alkohol umkrystallisirt. Das salzsaure Salz, welches durch Einleiten von Salzsäure in eine Lösung der Base in Benzol entsteht, bildet weisse Krystalle; es ist löslich in absolutem Alkohol, durch gewöhnlichen Alkohol wird es theilweise, durch Wasser vollständig zersetzt. Auch beim Kochen mit Benzol verliert es Salzsäure.

Tolylnaphtylamin[2]), $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}N$, entsteht auf dieselbe Weise wie die vorige Verbindung, aus salzsaurem Naphtylamin und Toluidin. Die Base bildet schöne Krystalle, welche in reinem Zustande weiss sind, sich jedoch leicht röthlich färben. Sie schmilzt bei 79° und siedet bei 290° unter 528 Millimeter Druck. Alkohol, Aether und Benzol lösen die Substanz. Ihre Lösung in Schwefelsäure wird auf Zusatz von Salpetersäure mahagonibraun. Das salzsaure Salz verhält sich dem vorigen analog.

---

[1]) Schiff, Ann. Chem. Pharm. **101**, 90. [2]) Ch. Girard und Vogt, Compt. rend. **73**, 627, Zeitschr. d. Chem. 1871, 468.

Digitized by Google

Naphtylendiamin, Diamidonaphtalin, Naphtidin.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{10}N_2 = \left.\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ oder $C_{10}H_6 \left\{\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right.$.

Das Naphtylendiamin ist in drei isomeren Modificationen dargestellt, von denen die α- und β-Verbindung im freien Zustande bekannt sind.

α-Naphtylendiamin [1]).

Die Base wurde zuerst von Zinin dargestellt. Sie bildet farb- und geruchlose Nadeln, welche bei 189,5° (Zinin 160°, Hollemann 175°) schmelzen und am Licht röthlich werden. Sie ist etwas in kaltem Wasser, gut löslich in heissem Wasser; am besten krystallisirt sie aus Chloroform, lässt sich jedoch auch aus Alkohol und Aether in schönen Krystallen erhalten. Sie kann fast ohne Zersetzung sublimirt werden.

Das α-Naphtylendiamin wird durch Reduction von α-Dinitronaphtalin (Schmelzpunkt 216°) dargestellt. Als Reductionsmittel sind alkoholisches Schwefelammonium, Zinn und Salzsäure, und Jodphosphor bei Gegenwart von Wasser angewandt worden. Die Darstellung mittelst der letzteren Reagentien gelingt sehr leicht. Das entstandene jodwasserstoffsaure Salz wird mehrfach aus Wasser umkrystallisirt, darauf die freie Base durch Natronlauge ausgefällt und durch Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt.

Die Salze des α-Naphtylendiamins krystallisiren gut.

Die alkoholische Lösung der Base giebt mit Bariumsuperoxyd und Salzsäure eine blauviolette Lösung, welche beim Kochen roth wird; mit unterchlorigsaurem Kali entsteht eine rothe Flüssigkeit und ein ebenso gefärbter Niederschlag; salpetrigsaures Kali und Schwefelsäure erzeugen einen blauvioletten, leicht zersetzlichen Niederschlag.

Das jodwasserstoffsaure α-Naphtylendiamin, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2J_2$, krystallisirt in monoklinen, dünnen Täfelchen, welche spröde und halbdurchsichtig sind. Beim Trocknen verliert es zunächst Jodwasserstoff, dann Jod, und zersetzt sich endlich vollständig. Eisenchlorid färbt es roth, dann violett und endlich schwarz. Das salzsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2Cl_2,$$

---

[1]) Zinin, Journ. pr. Chem. 37, 29; 57, 173. Laurent, Compt. rend. 31, 538. Hollemann, Jahresber. d. Chem. 1856, 435. A. de Aguiar, Berl. chem. Ges. 3, 27; 7, 306.

Digitized by Google

krystallisirt in feinen, weissen Prismen. Das Platindoppelsalz ist ein gelber oder brauner Niederschlag. Das schwefelsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2O_2SO_2,$$

durch Zersetzung des jodwasserstoffsauren Salzes mit Schwefelsäure dargestellt, bildet feine weisse Nadeln, welche in sauren Flüssigkeiten, in Alkohol und Aether fast unlöslich sind. Unterchlorigsaures Kali giebt mit der wässerigen Lösung eine violette, im Ueberschuss eine rothe Farbe. Salpetersäure bringt eine schöne rothe Farbe hervor, ebenso salpetrigsaures Kali. Das oxalsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2O_2C_2O_2$, bildet dünne, durchscheinende Tafeln, welche ziemlich beständig sind. Arsensäure in wässeriger Lösung bildet mit der Base eine rothe Flüssigkeit, aus der sich kleine Tafeln der Arsenverbindung absetzen.

β-Naphtylendiamin[1]).

Dasselbe wird, analog der α-Verbindung, durch Einwirkung von Jodphosphor und Wasser auf β-Dinitronaphtalin (Schmelzpunkt 170°) dargestellt. Es bildet feine, weisse Nadeln, ist jedoch schwerer krystallisirbar als die vorige Verbindung. Es schmilzt bei 66,5° und ist in höherer Temperatur flüchtig; sein Dampf hat einen dem α-Naphtylamin ähnlichen Geruch. In Wasser ist die Base leichter löslich, als die α-Verbindung, in Chloroform schwerer; sie ist ebenfalls leicht löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung der Base giebt mit Bariumsuperoxyd und Salzsäure keine Farbenreaction. Salpetrigsaures Kali und Schwefelsäure erzeugen einen zinnoberrothen Niederschlag von Diazodiamidonaphtalin.

Jodwasserstoffsaures β-Naphtylendiamin, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2J_2$, bildet weisse Krystalle, welche dem orthorhombischen System angehören. Das Salz ist sehr unbeständig; schon im trocknen Zustande nimmt es eine gelbe Farbe an, wird dann roth, endlich schwarz, und beim Erhitzen entweicht zunächst Jodwasserstoff, dann Jod. Durch mehrfaches Umkrystallisiren scheint ein jodwasserstoffärmeres Salz zu entstehen. Platin- und Silbersalze werden durch die Lösung reducirt. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2Cl_2$, durch Zersetzung des schwefelsauren Salzes mit Chlorbarium, oder des jodwasserstoffsauren mit rauchender Salzsäure dargestellt, ist ebenfalls krystallinisch und wird durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser zersetzt. Das Platindoppelsalz ist schwieriger, als das entsprechende α-Salz darzustellen. Das schwefelsaure

[1]) A. de Aguiar, Berl. chem. Ges. 3, 27; 7, 306.

Digitized by Google

Salz, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6\\H_6\end{matrix}\right\} N_2O_2SO_2$, bildet kleine Krystalle, welche in Wasser löslich sind. Das **oxalsaure Salz** krystallisirt in schwer löslichen, weissen Blättchen. Wässerige Arsensäure löst die Base beim Erwärmen auf, aus dieser Lösung scheiden sich dünne, glänzende Blättchen des **arsensauren Salzes** ab.

γ-Naphtylendiamin [1]).

Die Base entsteht beim Kochen des aus Acetnitronaphtalid (Schmelzpunkt 171°) erhaltenen salzsauren Acetamidonaphtalids mit Kalilauge nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_6(NH_2)\\CH_3CO\\H_2\end{matrix}\right\} NCl + 2KOH = \left.\begin{matrix}C_{10}H_6\\H_4\end{matrix}\right\} N_2 + CH_3COOK$$
$$+ KCl + H_2O.$$

Sie wird ausserdem durch Reduction von α-Nitronaphtylamin mit Zinn und Salzsäure erhalten. Die freie Base ist ein harziger Körper. Die Salze krystallisiren gut. Durch Kochen ihrer Lösungen mit Oxydationsmitteln entsteht Naphtochinon, $C_{10}H_6(O_2)$, wodurch sich die Base bedeutend von den oben beschriebenen Naphtylendiaminen unterscheidet. Das **salzsaure Salz** wird durch Aufnehmen der Base mit verdünnter Salzsäure, Filtriren und Fällen mit concentrirter Säure gewonnen; es entsteht auch schon beim Eindampfen der sauren Lösung des Acetamidonaphtalids,

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_2H_3O\\H_3\end{matrix}\right\} N_2HCl.$$

Das **salpetersaure** und **schwefelsaure Salz** lassen sich durch Behandlung der Base mit den entsprechenden Säuren darstellen. Sämmtliche Salze werden durch concentrirte Säure in kleinen weissen Blättchen gefällt.

Ein Naphtylendiamin [2]), von dem es unentschieden ist, ob es mit einem der beschriebenen identisch ist [3]), entsteht nach **Perkin** durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Amidoazonaphtalin, und zwar neben Naphtylamin, wie folgende Gleichung zeigt:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_6NH_2\\C_{10}H_7\end{matrix}\right\} N_2 + 4H = \left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_2\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}C_{10}H_6\\H_4\end{matrix}\right\} N_2.$$

Die Base, welche durch Kali oder Ammoniak aus dem salzsauren Salz abgeschieden werden wird, kann nur im Wasserstoffstrom destillirt werden und geht als hellgelbes, bald erstarrendes Oel über. Sie oxydirt

---

1) **Liebermann**, Ann. Chem. Pharm. **183**, 239. 2) **Perkin**, Journ. of the chem. soc. (2) **3**, 173. Zeitschr. Chem. 1865, 558. 3) Vergl. Berl. chem. Ges. **6**, 949.

Digitized by Google

sich sehr leicht. Die alkoholische Lösung giebt mit Schwefelkohlenstoff einen granatrothen, durchsichtigen, krystallinischen Körper. Eisenchlorid, doppeltchromsaures Kali, salpetrigsaures Kali und Blutlaugensalz geben mit den Salzlösungen eine prachtvoll grüne Färbung; in concentrirten Lösungen entsteht ein flockiger, grüner Niederschlag. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6\\H_6\end{matrix}\right\} N_2Cl_2$, ist in reinem Zustande weiss, jedoch meist durch Oxydation gefärbt. Das schwefelsaure, salpetersaure und oxalsaure Salz krystallisiren ebenfalls.

Derivate der Naphtylendiamine.

Benzenylnaphtylendiamin [1]), Anhydrobenzoyldiamidonaphtalin, $\left.\begin{matrix}(C_{10}H_6)''\\(C_7H_5)'''\\H\end{matrix}\right\} N_2$, entsteht durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Nitrobenzonaphtolamid, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6(NO_2)\\C_6H_5CO\\H\end{matrix}\right\} N$, in analoger Weise wie das Benzenylorthophenylendiamin (S. 253) aus Orthonitrobenzanilid:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_6(NO_2)\\C_6H_5CO\\H\end{matrix}\right\} N + 6H = \left.\begin{matrix}(C_{10}H_6)''\\(C_7H_5)'''\\H\end{matrix}\right\} N_2 + 3H_2O.$$

Die Base bildet gelbe Krystalle, welche bei 210° schmelzen und beim Erhitzen flüchtig sind. Sie ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_7H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N_2Cl$, schwer löslich in Wasser und Alkohol, bildet farblose, mikroskopische Nadeln. Das salpetersaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_7H_5\\H_2\end{matrix}\right\} NONO_2$, krystallisirt in gelben Nadeln, welche bei 100° unter Abgabe von Salpetersäure trübe werden.

Diamidonaphtol, Oxynaphtylendiamin [2]),

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_5(OH)\\H_4\end{matrix}\right\} N_2 \text{ oder } C_{10}H_5OH\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. .$$

Dieser Körper kann nicht im freien Zustande, sondern nur in Verbindung mit Säuren dargestellt werden, da er sich beim Abscheiden aus seinen Salzlösungen direct in Diimidonaphtol umsetzt.

---

[1]) Ebell, Berl. chem. Ges. 7, 1319.

[2]) Martius u. Griess, Ann. Chem. Pharm. 134, 375. Graebe u. Ludwig, ibid. 154, 303.

Digitized by Google

Das chlorwasserstoffsaure Diamidonaphtol-Zinnchlorür, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_5(OH)\\H_6\end{matrix}\right\} N_2Cl_2 . SnCl_2 + H_2O$, entsteht durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Dinitronaphtol, $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$. Zu seiner Darstellung erwärmt man 1 Thl. Dinitronaphtol, 2 Thle. granulirtes Zinn und 7,5 Thle. concentrirter Salzsäure, bis lebhafte Einwirkung beginnt, lässt dieselbe ohne Wärmezufuhr zu Ende gehen, filtrirt die heisse Lösung und krystallisirt das in warzenförmig gruppirten Nadeln krystallisirende Salz aus Wasser um. Dasselbe krystallisirt im monoklinen System; es ist in Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser weniger löslich; in concentrirter Chlorwasserstoffsäure ist es fast unlöslich. Das salzsaure Diamidonaphtol lässt sich wegen seiner leichten Zersetzlichkeit aus dem Zinndoppelsalz nicht darstellen. Ausser dem beschriebenen Zinndoppelsalz existirt noch ein zweites von der Zusammsetzung:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_5(OH)\\H_6\end{matrix}\right\} N_2Cl_2 . SnCl_2 + 4H_2O,$$

welches gewöhnlich bei der Reduction des salzsauren Diimidonaphtols mit Zinn und Salzsäure entsteht. Schwefelsaures Diamidonaphtol, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_5(OH)\\H_6\end{matrix}\right\} N_2O_2SO_2 + 2H_2O$. Zu seiner Darstellung wird die concentrirte Lösung des salzsauren Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit und mit concentrirter Schwefelsäure versetzt. Beim Erkalten scheiden sich farblose, glasglänzende Nadeln aus, welche bei Luftausschluss zu trocknen sind, da sie in feuchtem Zustande bei dem geringsten Luftzutritt unter Oxydation roth gefärbt werden. Durch Eisenchlorid entsteht direct unter Rothfärbung die entsprechende Diimidonaphtolverbindung.

Diimidonaphtol, $C_{10}H_5(OH)(N_2H_2)''$. Die Verbindung scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak zu einer wässerigen Lösung ihres salzsauren Salzes in gelben, mikroskopischen Nadeln ab. Sie ist in Wasser fast unlöslich, löst sich dagegen in Alkohol in erheblicher Menge auf und wird durch langsames Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in kleinen, aber deutlich ausgebildeten Krystallen erhalten. Beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol wird das Diimidonaphtol zersetzt, indem ein Imid durch Sauerstoff substituirt wird und Oxiimidonaphtol entsteht:

$$C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right> + H_2O = C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}\right>$$

Beim Erwärmen von Diimidonaphtol mit wässerigen Alkalien, oder beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 120° entsteht Oxynaphtochinon:

$$C_{10}H_5(OH)\left\{\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right> + 2H_2O = C_6H_5(OH)(O_2)'' + 2NH_3.$$

Digitized by Google

Mit Säuren bildet das Diimidonaphtol Salze; es verbindet sich nur mit einem Molecül Salzsäure, spielt jedoch der Schwefelsäure gegenüber die Rolle einer zweisäurigen Base und verbindet sich mit einem Molecül derselben.

Salzsaures Diimidonaphtol. Zu seiner Darstellung wird die Lösung des salzsauren Diamidonaphtol-Zinnchlorürs durch metallisches Zink vom Zinn befreit und mit einer concentrirten Lösung von Eisenchlorid versetzt, so lange ein Niederschlag von rothen Krystallen, dem salzsauren Diamidonaphtol, entsteht, welcher durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird. Das Salz krystallisirt in monoklinen Prismen, welche in durchfallendem Licht dunkelroth, in auffallendem prachtvoll grün metallisch glänzend erscheinen; es ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, dagegen in starker Salzsäure fast unlöslich. Das Platindoppelsalz, $2[C_{10}H_5(OH)(NH)_2 . HCl] . PtCl_4$, ist eine in schönen rothen Nadeln krystallisirende Verbindung. Das schwefelsaure Salz,

$$C_{10}H_5(OH)\begin{cases}NH\\NH\end{cases}\!\!> H_2SO_4,$$

bildet rothe, metallisch glänzende Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Oximidonaphtol, $C_{10}H_5(OH)\begin{cases}NH\\O\end{cases}\!\!>$, dessen Entstehungsweise schon angeführt wurde, bildet gelblich rothe Nadeln. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, in geringer Menge löslich in kochendem, leicht löslich in Alkohol und unlöslich in Aether. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt ein Theil in ziegelrothen Nadeln. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Oxynaphtochinon:

$$C_{10}H_5(OH)\begin{cases}NH\\O\end{cases}\!\!> + H_2O = C_6H_5(OH)(O_2) + NH_3,$$

durch reducirende Substanzen (Zink, Zinn, Natriumamalgam in saurer Lösung) wird Dioxyamidonaphtalin, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_5(OH)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$, gebildet. Die freie Base ist nicht dargestellt. Das salzsaure Salz kann dagegen in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden, welche sehr leicht zersetzbar sind.

Trinaphtylendiamin[1]), $(C_{10}H_6)_3\}\ N_2$.

Die Verbindung entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Naphtylamin auf Nitronaphtalin nach folgender Gleichung:

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_2\end{matrix}\right\}N\right) + C_{10}H_7NO_2 = (C_{10}H_6)_3\}\ N_2 + NH_3 + 2H_2O.$$

[1]) Salzmann u. Wichelhaus, Berl. chem. Ges. 9, 1107.

Digitized by Google

Die Bildungsweise ist also vollständig analog der Entstehung von Triphenylendiamin aus Anilin und Nitrobenzol.

Zur Darstellung erhitzt man gleiche Molecüle Naphtylamin, salzsaures Naphtylamin und Nitronaphtalin drei bis vier Stunden im geschlossenen Rohr auf 190 bis 220°, behandelt das zerkleinerte Product, einen violetten schwarzen Lack, mit Wasser, nach Zusatz von Kalilauge mit überhitztem Wasserdampf, um kleine Mengen Naphtylamin und Nitronaphtalin zu entfernen, löst in Alkohol und fällt die Base mit Wasser. Sie bildet ein amorphes blauschwarzes Pulver, unlöslich in Wasser und Aether, jedoch löslich in Alkohol, Chloroform und warmem Benzol und zwar mit rother Farbe. Bei 180° beginnt sie sich zu zersetzen. Das salzsaure Salz, durch Einleiten von Salzsäure in die Chloroformlösung der Base dargestellt, bildet ein violettes, amorphes Pulver, welches leichter und mit schönerer Farbe, als die freie Base, in denselben Lösungsmitteln löslich ist.

Triamidonaphtalin[1], $\left.\begin{matrix}C_{10}H_5\\H_6\end{matrix}\right\} N_3 = C_{10}H_5 \begin{cases}NH_2\\NH_2\\NH_2\end{cases}$.

Wird die wässerige Lösung des jodwasserstoffsauren Triamidonaphtalins mit kaustischem Kali versetzt, so scheidet sich eine weisse, ölige, in Aether lösliche, schwach alkalisch reagirende und leicht oxydirbare Verbindung ab, welche wahrscheinlich die freie Base ist. Das jodwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_5\\H_9\end{matrix}\right\} N_3J_3$, wird durch Einwirkung von Jodphosphor und Wasser auf Trinitronaphtalin (Schmelzpunkt 214°) dargestellt und scheidet sich aus der heissen Lösung in glänzenden, weissen, durchsichtigen Nadeln ab. Die Krystalle werden am Licht bald braun, im directen Sonnenlicht schwarz. Beim Erhitzen auf 170 bis 180° entweicht 1 Mol. Jodwasserstoff, höher erhitzt zersetzt sich das Salz vollständig unter Entwicklung von Jodwasserstoff und Jod. Die neutrale wässerige oder eine nur wenig freie Jodwasserstoffsäure enthaltende Lösung wird leicht oxydirt; ein Ueberschuss letzterer Säure verhindert die Oxydation. Salpetersaures Silber, essigsaures Blei und Platinchlorür werden durch die Lösung in der Wärme reducirt. Das schwefelsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_5\\H_6\end{matrix}\right\} N_3\ 2(SO_4H_2),$$

durch Behandlung der jodwasserstoffsauren Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure bei höchstens 60° dargestellt, krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln, welche feucht oxydirt werden. Das salzsaure Salz ist ebenfalls krystallisirbar.

---

[1]) Lautemann u. A. de Aguiar, Zeitschr. d. Chem. 1865, 355.

Digitized by Google

Tetramidonaphtalin [1]).

Dasselbe ist in freiem Zustande unbekannt. Die Jodverbindung, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_4\\H_{12}\end{matrix}\right\} N_4J_4$, entsteht durch Einwirkung von Jodphosphor und Wasser auf Tetranitronaphtalin. Sie bildet in Wasser und Alkohol lösliche, gelbliche, glänzende Krystallblättchen. Die Verbindung scheint in trocknem Zustande beständiger, als Triamidonaphtalin zu sein, sonst verhält sie sich demselben vollkommen analog.

[1]) Lautemann u. de Aguiar, Zeitschr. Chem. 1865, 355.

Digitized by Google

Azoverbindungen.

Der erste, schon lange bekannte Repräsentant dieser Körperklasse, das Azobenzol, von Mitscherlich [1]) 1834 entdeckt, hat seinen Namen nach der früher unrichtig angenommenen Molecularformel erhalten; dasselbe wurde als Benzol aufgefasst, in welchem ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Stickstoff vertreten war, C_6H_5N. Diese irrige Annahme wurde beseitigt, nachdem das Azoxybenzol, sowie das Hydrazobenzol untersucht worden waren, und nachdem P. W. Hofmann [2]) die Dampfdichte des Azobenzols als der verdoppelten Formel entsprechend gefunden hatte; das Studium einiger Substitutionsproducte bestätigte die Richtigkeit der Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2.$$

Die genannten Azobenzolverbindungen, das Azoxybenzol, Azobenzol und Hydrazobenzol, entstehen durch geeignete Reduction von Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, und zwar so, dass zwei Molecüle des letzteren an der Reaction theilnehmen, wie folgende Gleichungen zeigen:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} C_6H_5NO_2 \\ C_6H_5NO_2 \end{matrix} + H_6 = 3\,H_2O + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2O}_{\text{Azoxybenzol.}}$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} C_6H_5NO_2 \\ C_6H_5NO_2 \end{matrix} + H_8 = 4\,H_2O + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Azobenzol.}}$$

$$\text{III.}\quad \begin{matrix} C_6H_5NO_2 \\ C_6H_5NO_2 \end{matrix} + H_{10} = 4\,H_2O + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2H_2}_{\text{Hydrazobenzol.}}$$

---

[1]) Pogg. Ann. 32, 224. [2]) Ann. Chem. Pharm. 115, 365.

Digitized by Google

Geht die Reaction in Folge zu energischer Wirkung der angewandten Reductionsmittel weiter, so entsteht bekanntlich Anilin nach der Gleichung:

$$C_6H_5NO_2 + H_6 = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + 2\,H_2O.$$

Auch aus Anilin können auf umgekehrtem Wege, durch Einwirkung geeigneter Oxydationsmittel, Azo- und Azoxy-benzol erhalten werden. — Die Reduction von Nitroverbindungen bleibt die wichtigste Methode zur Darstellung der Azoderivate; zahlreiche Abkömmlinge der Kohlenwasserstoffe, sowie auch von Säuren sind auf diesem Wege erhalten worden.

Theoretisch interessant, auch zuweilen praktisch wichtig, sind die Bildungsweisen von Azoverbindungen aus den weiter unten beschriebenen Diazokörpern; der Zusammenhang, welcher zwischen beiden Körperklassen besteht, soll am Schlusse erörtert werden.

Den Azoverbindungen ist die Atomgruppe N_2 eigenthümlich. Aehnlich wie in dem Stickoxydul, N_2O, einer, wie bekannt, höchst beständigen Verbindung, von den zwei Stickstoffatomen nur zwei Affinitätseinheiten geäussert werden, scheint in dem sehr stabilen Azobenzol, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2$, sowie seinen Homologen, das Doppelatom N_2 eine analoge Function auszuüben. — Im Azoxy-, sowie Hydrazo-benzol sind in dem Complex N_2 zwei weitere Valenzen zum Vorschein gekommen, wie durch die Formeln:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2O \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2H_2$$

ausgedrückt wird.

Was die Bezeichnung der in diesem Capitel abzuhandelnden Körper betrifft, so wäre es zweckmässig, statt Azobenzol, Azoxybenzol und Hydrazobenzol die correcteren Namen: Azodiphenyl, Azoxy- und Hydrazo-diphenyl einzuführen; auch bei den homologen Azoverbindungen wäre eine entsprechende Aenderung geboten. Da jedoch die älteren Bezeichnungen sich allgemein eingebürgert haben, so sind die neuen bei den wichtigeren Körpern den bisher gebräuchlichen Namen beigefügt.

Substitutionsproducte der Azokörper sind in grosser Zahl dargestellt; im Allgemeinen lassen sich Chlor, Brom, Jod, die Radicale NO_2, NH_2, SO_2OH etc. leicht, wenn auch auf indirectem Wege, in die sogenannten aromatischen Radicale einführen.

Azoderivate des Benzols.

Von Azoverbindungen sind im ersten Bande dieses Lehrbuchs (S. 444 bis 447) Azoxybenzol und Azobenzol abgehandelt, auch sind einige Nitrosubstitutionsproducte derselben beschrieben worden. Durch zahlreiche neuere Untersuchungen sind die älteren Angaben wesentlich vervollständigt resp. berichtigt.

Digitized by Google

Azoxybenzol (Azoxybenzid) = Azoxydiphenyl.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}N_2O = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\} N_2O$.

Das von Zinin [1]) entdeckte Azoxybenzol krystallisirt in blassgelben, glänzenden, vierseitigen Nadeln, ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser gar nicht löslich; es schmilzt bei 36° und ist nicht ohne Zersetzung destillirbar (s. weiter unten).

Die von Zinin angewandte Darstellungsweise, welche auf der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Nitrobenzol beruht, ist in diesem Lehrbuch (I, 444) ausführlich beschrieben; als reducirendes Mittel wirkt bei dieser Reaction der Alkohol.

Rasenak [2]) empfiehlt eine geringe Modification dieses Verfahrens, indem er auf 2 Thle. Nitrobenzol 1 Thl. Natronhydrat und 5 bis 6 Thle. Alkohol anwendet; nach Abdestilliren des letzteren wird der Rückstand mit verdünnter Salzsäure und mit Chlorwasser (zur Zerstörung der harzigen Nebenproducte) behandelt, und zuletzt mit Benzol das entstandene Azoxybenzol ausgezogen.

Nascirender Wasserstoff aus Natriumamalgam [3]), welches auf Nitrobenzol in alkoholischer Lösung einwirkt, führt dasselbe leicht in Azoxybenzol über nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5NO_2 + 6\,H = 3\,H_2O + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\} N_2O.$$

Beim Eintragen des Amalgams muss durch öfteren Zusatz von Essigsäure dafür gesorgt werden, dass immer eine schwach saure Reaction vorhanden ist. Auch muss ein Ueberschuss des Amalgams vermieden werden, da die Reduction leicht bis zur Bildung von Azobenzol und Hydrazobenzol weiter geht. Nach Verjagen des Alkohols und des unzersetzten Nitrobenzols im Dampfstrom wird die zurückbleibende ölige Masse durch Umkrystallisiren gereinigt.

Durch geeignete Oxydationsmittel wird Azoxybenzol aus Anilin, sowie aus dem weiter unten beschriebenen Azobenzol erhalten; so entsteht durch Einwirkung von übermangansaurem Kali auf salzsaures Anilin neben Azobenzol Azoxybenzol [4]), sowie dieses durch Erhitzen von Azobenzol [5]) mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig auf 150° gebildet wird.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **85**, 328 und **114**, 217. [2]) Jahresber. d. Chem. 1872, 667. [3]) Alexeyeff, Jahresber. d. Chem. 1864, 525. Zeitschr. f. Chem. 1867, 33. [4]) Glaser, Zeitschr. Chem. 1866, 308. [5]) Petriew, Berl. chem. Ges. **6**, 557.

Digitized by Google

Umwandlungen des Azoxybenzols; Substitutionsproducte desselben.

Bei der trocknen Destillation des Azoxybenzols bildet sich zuerst Anilin, dann geht Azobenzol über. — Kalilauge, Ammoniak, verdünnte Säuren sind ohne Wirkung auf Azoxybenzol. Reducirende Mittel (z. B. Natriumamalgam) bewirken die Bildung von Hydrazobenzol; dieses geht unter Umständen in das isomere Benzidin (vergl. S. 307) über (z. B. bei Einwirkung von Salzsäure bei 100 bis 115°, von Jodwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur). Durch Erhitzen von Azoxybenzol mit wässeriger Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr entsteht α-Dibromanilin [1]) (Schmelzpunkt 79 bis 80°), nach Werigo [2]) die Verbindung $C_{12}H_{12}N_2Br_4$.

Durch Fünffach-Chlorphosphor wird aus Azoxybenzol Azobenzol erzeugt unter Bildung von Phosphoroxychlorid. — Phosphorbromid, PBr_5, mit einer ätherischen Lösung von Azoxybenzol zusammengebracht, bewirkt die Bildung einer unbeständigen Bromverbindung, ($C_{12}H_{10}N_2Br_3$?), aus welcher durch salpetersaures Silber unter Ausscheidung von Bromsilber Azobenzol entsteht.

Chlor selbst scheint ohne Wirkung zu sein, dagegen hat man aus zwei isomeren Chlornitrobenzolen, $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\Cl\end{cases}$, durch Reduction Chlorsubstitutionsproducte des Azoxybenzols dargestellt.

Paradichlorazoxybenzol [3]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\}N_2O$, ist aus dem Chlornitrobenzol (vom Schmelzpunkt 83°) sowohl durch Einwirkung von alkoholischem Kali, als von Natrium, in haarfeinen, blassgelben Nadeln erhalten worden; es schmilzt bei 155 bis 156°, ist sublimirbar, in Wasser vollkommen unlöslich.

Das isomere Metadichlorazoxybenzol [4]) wird durch Kochen von 5 Thln. Metachlornitrobenzol (Schmelzpunkt 44,4°) mit 4 Thln. Kalihydrat und 25 Thln. Alkohol dargestellt; nach mehrfachem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bildet es glänzende, gelbe Nadeln, welche bei 97° schmelzen, bei 180° sublimiren.

Tetrachlorazoxybenzol [5]), $(C_6H_3Cl_2)_2N_2O$, aus Dichlornitrobenzol, $C_6H_3Cl_2NO_2$, durch alkoholische Kalilauge erhalten, bildet kleine, hellgelbe Nadeln, welche bei 141,5° schmelzen.

---

1) Sendzink, Jahresber. d. Chem. 1870, 779. 2) Zeitschr. Chem. 1868, 210. 3) Heumann, Berl. Ber. 5, 910; Hofmann und Geyger, daselbst 915. 4) Laubenheimer, Berl. Ber. 8, 1623. 5) Daselbst, 7, 1600 und 8, 1627.

Digitized by Google

Paradibromazoxybenzol [1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\C_6H_4Br\end{matrix}\right\} N_2O$, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Bromnitrobenzol (Schmelzpunkt 126⁰) erhalten, krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, welche bei 172⁰ (175⁰, Werigo) schmelzen.

Metadibromazoxybenzol [2]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\C_6H_4Br\end{matrix}\right\} N_2O$, aus Metabromnitrobenzol (Schmelzpunkt 56⁰), durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge erhalten, bildet hellgelbe, bei 111 bis 111,5⁰ schmelzende Prismen, ist in kaltem Alkohol fast unlöslich, leicht in heissem, in Aether und Benzol löslich.

Metadijodazoxybenzol [3]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4J\\C_6H_4J\end{matrix}\right\} N_2O$, aus Metajodnitrobenzol (Schmelzpunkt 56⁰) durch Erhitzen mit alkoholischem Kali dargestellt, krystallisirt in gelben Nadeln.

Paradijodazoxybenzol, isomer dem vorigen, wird aus dem Parajodnitrobenzol in hellgelben, bei 199⁰ schmelzenden Platten erhalten.

Nitroderivate des Azoxybenzols. Durch Einwirkung starker Salpetersäure auf Azoxybenzol bilden sich zwei isomere Mononitroazoxybenzole [4]), $= \left.\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\} N_2O$, von denen das eine sehr schwer in Alkohol und Aether löslich ist, das andere, Isonitroazoxybenzol, in beiden Mitteln sich leicht löst. Auf dies Verhalten gründet sich die Trennung beider Verbindungen; zur Darstellung erwärmt man 1 Thl. Azoxybenzol mit 5 Thln. Salpetersäure von 1,45 specif. Gew. bis zum Eintritt der Reaction, welche durch Abkühlen zu mässigen ist; nach dem Auswaschen des Products mit Wasser wird der Rückstand mit Alkohol behandelt.

Das schwerlösliche Nitroazoxybenzol fällt aus seiner heissen alkoholischen Lösung in gelben krystallinischen Flocken aus; Salpetersäure, welche es leichter löst, setzt es in Nadeln ab, welche bei 153⁰ schmelzen.

Isonitroazoxybenzol, in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich, krystallisirt in gelben Tafeln oder Prismen; aus heiss gesättigter alkoholischer Lösung scheidet es sich als erstarrendes Oel ab; es schmilzt bei 49⁰ und erleidet, höher erhitzt, Zersetzung unter schwacher Verpuffung.

Nitrodichlorazoxybenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_3ClNO_2\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\} N_2O$, ist durch Auflösen des oben beschriebenen Paradichlorazoxybenzols in warmer rau-

---

[1]) Hofmann u. Geyger, a. a. O. [2]) Gabriel, Berl. chem. Ges. 9, 1405. [3]) Gabriel, a. a. O. 1410. [4]) Laurent u. Gerhardt, Ann. Chem. Pharm. 75, 71; Zinin, daselbst 114, 217.

chender Salpetersäure dargestellt und bildet kleine, bei 134° schmelzende Nadeln.

Trinitroazoxybenzol[1]), $C_{12}\left.\begin{matrix}H_7\\(NO_2)_3\end{matrix}\right\}N_2O$, durch Einwirkung eines Gemenges von 2 Thln. concentrirtester Salpetersäure und 1 Thl. englischer Schwefelsäure auf Azoxybenzol erhalten, krystallisirt aus einer Lösung von mässig concentrirter Salpetersäure in gelben, bei 152° schmelzenden Nadeln, welche in Alkohol und Aether schwer, in Benzol leicht löslich sind. Dieselbe Verbindung entsteht neben Trinitroazobenzol beim Erhitzen von Azobenzol mit möglichst starker Salpetersäure[2]). Durch Einwirkung von Chromsäure (in Eisessig gelöst) bei 180° werden Oxyverbindungen erhalten, und zwar Oxytrinitroazoxybenzol, $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_6\\OH\\(NO_2)_3\end{matrix}\right\}N_2O$, in feinen Nadeln, bei längerer Einwirkung:

Dioxytrinitroazoxybenzol, $C_{12}\left.\begin{matrix}H_5\\(OH)_2\\(NO_2)_3\end{matrix}\right\}N_2O$, welches explosive, bei 52° schmelzende Krystalle bildet.

Tetranitroazoxybenzol[3]), $C_{12}\left.\begin{matrix}H_6\\(NO_2)_4\end{matrix}\right\}N_2O$, soll sich durch Oxydation von Sulfocarbanilid, $CS(NHC_6H_5)_2$, mit rauchender Salpetersäure bilden.

Amidoazoxybenzol[4]), $\left.\begin{matrix}C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\right.\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2O$, entsteht leicht durch Reduction des schwer löslichen Nitroazoxybenzols (s. vor. S.) mittelst alkoholischen Schwefelammoniums neben dem weiter unten beschriebenen Amidoazobenzol. Die salzsauren Verbindungen beider Basen lassen sich durch Alkohol, in welchem das salzsaure Amidoazobenzol schwerer löslich ist, trennen. Die Base, welche einsäurig ist, bildet rhombische, bei 138,5° schmelzende Tafeln, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. — Durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure wird das Amidoazoxybenzol (wie auch das Amidoazobenzol) zu Anilin und β-Phenylendiamin (s. S. 253) reducirt.

Tetramethyldiamidoazoxybenzol[5]), $\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.\right)_2N_2O$, ein Substitutionsproduct des für sich nicht bekannten Diamidoazoxybenzols, krystallisirt aus Alkohol in braunen, stark glänzenden Nadeln, ist in

---

[1]) G. A. Schmidt, Jahresber. d. Chem. 1869, 421. [2]) Petriew, Berl. Ber. 6, 557. [3]) Fleischer, Berl. Ber. 9, 992. [4]) G. A. Schmidt, Zeitschr. Chem. 1869, 417. [5]) Schraube, Berl Ber. 8, 619.

Digitized by Google

Wasser und Aether schwer, in Alkohol, namentlich Chloroform, leicht löslich. Dasselbe entsteht durch gelindes Erwärmen von salzsaurem Nitrosodimethylanilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4(NO) \\ (CH_3)_2 \\ H \end{matrix}\right\} NCl$, mit einem Ueberschuss alkoholischen Kalis; es hat den Charakter einer zweisäurigen Base. Durch Zinn und Salzsäure wird der Körper zu Dimethylphenylendiamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ (CH_3)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ (vergl. S. 258), reducirt.

Azobenzol (Azobenzid) = Azodiphenyl.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}N_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2$.

Das von Mitscherlich [1]) entdeckte Azobenzol bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, gelbrothe Blättchen oder Tafeln, welche bei 66,5° schmelzen, bei 293° unzersetzt sieden, in Wasser kaum, in Alkohol oder Aether leicht löslich sind.

Die ältere Darstellungsmethode, Destillation von Nitrobenzol mit alkoholischem Kali, ist schon beschrieben (dies Lehrb. I, 446); das zuerst gebildete Azoxybenzol wird weiter reducirt; das rothbraun gefärbte Destillat wird zur Entfernung des beigemengten Anilins mit Schwefelsäure behandelt. Auch durch Einwirkung von festem Kalihydrat auf Nitrobenzol kann Azobenzol in geringer Menge gewonnen werden; wie bei Gegenwart von Alkohol dieser reducirend wirkt, so in diesem Falle ein Theil des Nitrobenzols.

Sehr zweckmässig wendet man zur Reduction des Nitrobenzols Natriumamalgam [2]) an, welches man in die Lösung des ersteren in wasserhaltigem Aether einträgt; man erhält so 80 Proc. der theoretischen Ausbeute an Azobenzol. — Auch bei Reduction des Nitrobenzols mit Essigsäure und der dreifachen Menge Eisenfeile [3]) entsteht neben Anilin Azobenzol (etwa $^1/_3$ des angewandten Nitrobenzols). — Dass Azobenzol durch Oxydation von salzsaurem Anilin mit übermangansaurem Kali entsteht, wurde oben (S. 369) erwähnt.

Azoxybenzol, liefert, vorsichtig erhitzt, bei der trocknen Destillation Azobenzol (am besten mengt man dasselbe mit dem doppelten Gewicht Kochsalz).

Azobenzol bildet sich ferner durch Einwirkung von essigsaurem Anilin auf Nitrosobenzol [4]) nach der Gleichung:

---

[1]) Pogg. Ann. **32**, 224 und Ann. Chem. Pharm. **12**, 311. [2]) Rasenak, Berl. Ber. **5**, 364. Alexeyeff u. Werigo bedienen sich einer alkoholischen Lösung von Nitrobenzol. [3]) Vergl. dies Lehrb. I, 1048. [4]) Baeyer, Berl. Ber **7**, 1638.

Digitized by Google

$$C_6H_5(NO) + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N = H_2O + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\} N_2.$$

Auch ist Azobenzol bei der Reaction von Natrium auf in Aether gelöstes Parabromanilin erhalten worden [1]). Jedenfalls hat sich zuerst Hydrazobenzol gebildet, welches durch Oxydation in Azobenzol umgewandelt ist:

$$2 \left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\H_2\end{matrix}\right\} N + 2\,Na = 2\,NaBr + (C_6H_5)_2N_2H_2.$$

Umwandlungen und Substitutionsproducte des Azobenzols.

Wird Azobenzol rasch erhitzt, so zerfällt es in Blausäure, Anilin, Benzol, Diphenyl und Azophenylen (s. dieses), während Kohle zurückbleibt. — Reducirende Mittel (z. B. Natriumamalgam, Schwefelammonium, Zinkstaub in alkalischer Lösung etc.) führen dasselbe in Hydrazobenzol über (s. weiter unten); bei Anwendung von schwefliger Säure (in alkoholischer Lösung) entsteht das isomere Benzidin (vergl. S. 307 ff.).

Durch Einwirkung von Brom bilden sich Additionsproducte (Werigo [2]); die Verbindung $C_{12}H_{10}N_2Br_2$ krystallisirt in goldgelben, bei 205° schmelzenden, sublimirbaren Nadeln, welche in Alkohol, sowie Aether schwer löslich sind. Das Azobenzol soll nach Werigo 6 Atome Brom aufnehmen können.

Dasselbe bildet mit Benzol eine lockere Verbindung [3]) $C_{12}H_{10}N_2 . C_6H_6$, welche sich aus einer Lösung des Azobenzols in Benzol in schiefen, rhombischen Prismen ausscheidet, bei 38° schmilzt und an der Luft Benzol verliert (Toluol vereinigt sich nicht mit Azobenzol).

Von den Substitutionsproducten des Azobenzols sind folgende hier aufzuführen:

Paradichlorazobenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\} N_2$, entsteht durch Destillation des Paradichlorazoxybenzols (S. 370) mit alkoholischem Kali und krystallisirt in gelben, bei 184° schmelzenden Nadeln.

Paradibromazobenzol [4]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\C_6H_4Br\end{matrix}\right\} N_2$, durch directe Einwirkung von Brom auf Azobenzol, oder durch Reduction von Nitrobrombenzol (Schmelzpunkt 125°) mittelst alkoholischen Kalis erhalten, krystallisirt (aus Benzol) in gelben, bei 205° schmelzenden Nadeln; es ist in Alkohol und Aether schwer löslich, es sublimirt unzersetzt. Durch

---

[1]) Anschütz u. Schultz, Berl. Ber. **9**, 1398. [2]) Ann. Chem. Pharm. **135**, 176 und **165**, 189 ff. [3]) G. A. Schmidt, Berl. Ber. **5**, 1106. [4]) Werigo, Ann. Chem. Pharm. **165**, 189.

Digitized by Google

Schwefelammonium erhält man das Paradibromhydrazobenzol, durch rauchende Schwefelsäure die Sulfonsäure, $(C_{12}H_7Br_2N_2)SO_2OH$, durch starke Salpetersäure Nitrosubstitutionsproducte.

Tetrabromazobenzol[1]), $C_{12}H_6Br_4N_2$, krystallisirt aus Benzol in seideglänzenden, bei etwa 320° schmelzenden Nadeln, ist schwer in Alkohol und Aether löslich; es entsteht durch Einwirkung von Brom auf eine heisse Lösung von Azobenzol in Alkohol.

Wird dieses mit überschüssigem Brom unter Zusatz von Jod im geschlossenen Rohr stark (zuletzt auf 350°) erhitzt, so ist das Endproduct Perbrombenzol; die Einwirkung erfolgt nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2N_2 + 11\,Br_2 = 2\,C_6Br_6 + 10\,HBr + N_2.$$

Ganz entsprechend bildet sich durch starkes Erhitzen von Azobenzol mit Chlorjod Perchlorbenzol, C_6Cl_6, unter Ausscheidung des Stickstoffs.

Metadibromazobenzol[2]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\C_6H_4Br\end{matrix}\right\}N_2$, entsteht aus dem S. 381 beschriebenen Metadibromhydrazobenzol durch Erwärmen mit Eisenchloridlösung und krystallisirt in feinen, bei 125,5° schmelzenden Nadeln.

Metadijodazobenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_4J\\C_6H_4J\end{matrix}\right\}N_2$, auf ganz entsprechende Weise aus dem Metadijodhydrazobenzol (S. 381) dargestellt, bildet orangerothe, bei 150° schmelzende Nadeln.

Paradijodazobenzol[3]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4J\\C_6H_4J\end{matrix}\right\}N_2$, aus dem Paradijodhydrazobenzol (s. S. 381), durch Behandeln mit Eisenchlorid gewonnen, bildet röthliche Schuppen vom Schmelzpunkt 237°.

Mono- und Di-Nitroazobenzol bilden sich bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Azobenzol. Darstellung und Eigenschaften beider Verbindungen sind schon beschrieben (dies Lehrb. I, 446, 447).

Das durch Erwärmen mit stärkster Salpetersäure aus Azobenzol entstehende Trinitroazobenzol, $C_{12}\left.\begin{matrix}H_7\\(NO_2)_3\end{matrix}\right\}N_2$ (vergl. S. 372), bildet bei 112° schmelzende Nadeln.

Amidoazobenzol (Amidodiphenylimid), $\left.\begin{matrix}C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\right.\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2$, ist früher häufig beobachtet worden, ohne dass seine Zusammensetzung und Constitution richtig erkannt wurden. Mehrere Farbenreactionen[4]) des

---

[1]) Werigo, a. a. O. S. 200. [2]) Gabriel, Berl. chem. Ges. 9, 1407. [3]) Gabriel, Berl. Ber. 9, 1409. [4]) Vergl. Griess u. Martius, Zeitschr. f. Chem. 1866, 132. Amidoazobenzol ist die Base des Anilingelbs.

Digitized by Google

Anilins bei Einwirkung oxydirender Mittel (salpetrige Säure, Antimonsäure etc.) beruhen auf Bildung des Amidoazobenzols, während man früher die Entstehung von Rosanilin vermuthete. Theoretisch interessant ist die Bildungsweise dieses Körpers aus dem isomeren Diazoamidobenzol [1]). Die Identität der auf diesem Wege erhaltenen Verbindung mit der durch Reduction des Nitroazobenzols dargestellten, ist neuerdings [2]) festgestellt worden.

Das Amidoazobenzol krystallisirt aus Alkohol in gelben rhombischen Nadeln, welche in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich sind; sie schmelzen bei 127,5° und sind unzersetzt flüchtig.

Zur Darstellung des Amidoazobenzols empfiehlt es sich, von Diazobenzolverbindungen auszugehen:

Man lässt nach Kekulé reines Diazoamidobenzol (über dessen Darstellung s. Diazoverbindungen) in alkoholischer Lösung mit $^1/_{10}$ bis $^1/_2$ seines Gewichts salzsauren Anilins zwei bis drei Tage stehen; aus der braun gewordenen Lösung fällt Wasser mehr oder weniger reines Amidoazobenzol, welches am besten durch Kochen mit Salzsäure von anhaftendem Diazoamidobenzol befreit wird. Das so erhaltene, in violettblauen Nadeln krystallisirende, salzsaure Amidoazobenzol, $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2 \, . \, HCl$, wird nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heisser verdünnter Salzsäure in Lösung durch Ammoniak zersetzt, die ausgefällte Base endlich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol (oder auch durch Destillation) gereinigt.

Man kann auch Amidoazobenzol durch Einwirkung von schwefelsaurem Diazobenzol auf salzsaures Anilin in alkoholischer Lösung, ferner durch Einleiten von salpetriger Säure in eine erwärmte Lösung von Anilin in Alkohol erhalten. — Alle diese Methoden beruhen auf der interessanten Umwandlung des Diazoamidobenzols,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ \left.\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right\}N_2 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NN\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\right.,$$

in das isomere Amidoazobenzol, $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2$ (über diese Umlagerung s. Diazoamidobenzol).

Zu erwähnen ist hier die Entstehung von Amidoazobenzol aus dem weiter unten beschriebenen Diazobenzoldimethylamid [3]) durch Einwirkung von salzsaurem Anilin nach der Gleichung:

---

[1]) Kekulé, Zeitschr. f. Chem. 1866, 691; s. auch weiter unten Diazoamidobenzol. [2]) G. Schmidt, Berl. Ber. 5, 480. [3]) Baeyer u. Jäger, Berl. Ber. 8, 151.

Digitized by Google

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\} NCl = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\} N_2 + \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H_2\end{matrix}\right\} NCl.$$

Von anderen Bildungsweisen des Amidoazobenzols, welche sich nicht zur Darstellung eignen, seien noch einige erwähnt: Durch allmälige Einwirkung von Bromdampf auf Anilin [1]) entsteht neben Brom- und Dibrom-Anilin bromwasserstoffsaures Amidoazobenzol.

Durch Reduction des Nitroazobenzols mittelst Schwefelammonium wird, wie schon erwähnt, Amidoazobenzol gebildet, welches auch neben Amidoazoxybenzol durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Nitroazoxybenzol entsteht (s. S. 372).

Das Amidoazobenzol ist eine schwache einsäurige Base, deren Salze durch Kochen mit Wasser zerlegt werden. Sie sind meist roth oder violett gefärbt, in sauren Lösungen intensiv roth. Die Salze sind in Wasser schwer löslich; das salzsaure (s. oben) ist besonders charakteristisch.

Durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure zerfällt die Base in Anilin und β-Phenylendiamin (S. 253):

$$\left.\begin{matrix}C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\right.\\C_6H_5\end{matrix}\right\} N_2 + 4\,H = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}C_6H_4\\H_4\end{matrix}\right\} N_2.$$

Bei Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure liefert das Amidoazobenzol Chinon, $C_6H_4O_2$.

Durch Erhitzen gleicher Molecüle salzsauren Amidoazobenzols und salzsauren Anilins mit dem doppelten Gewicht Alkohol auf 160° entsteht das salzsaure Salz einer Base, $C_{18}H_{15}N_3$, Azodiphenylblau [2]) genannt, nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\right.\\C_6H_5\end{matrix}\right\} N_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N = H_3N + C_{18}H_{15}N_3.$$

Das als Diamidoazobenzol, $C_{12}\left.\begin{matrix}H_8\\(NH_2)_2\end{matrix}\right\} N_2$, früher aufgefasste Diphenin besitzt nach J. Lermontoff die Formel $C_{12}H_{14}N_4$ und ist unter den Derivaten des Hydrazobenzols beschrieben [3]) (s. S. 382).

Triamidoazobenzol [4]), $C_{12}\left.\begin{matrix}H_7\\(NH_2)_3\end{matrix}\right\} N_2$, ist in dem als Phenylenbraun (vergl. S. 256) in den Handel gebrachten Farbstoff (durch Zersetzung von salzsaurem Metaphenylendiamin mit salpetrigsaurem Kali dar-

[1]) Kekulé, Zeitschr. f. Chem. 1866, 689. [2]) Hofmann u. Geyger, Berl. Ber. 5, 472. Vergl. auch S. 259. [3]) Während des Druckes erschien eine Abhandlung A. W. Hofmann's (Berl. chem. Ges. 10, 213), in welcher er zeigt, dass der als Chrysoidin in den Handel gebrachte Farbstoff salzsaures Diamidoazobenzol ist. [4]) Caro u. Griess, Zeitschr. f. Chem. 1867, 278.

Digitized by Google

gestellt) neben zwei anderen Basen enthalten. Durch Auskochen des mit Salzsäure behandelten, dann mit Ammoniak ausgefällten Farbstoffs mit Wasser erhält man in Lösung diese Base, welche aus Alkohol in gelbbraunen, bei 137° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Die Entstehung des Körpers kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:

$$\underbrace{2 \left.\begin{matrix}(C_6H_4)''\\ H_4\end{matrix}\right\} N_2}_{\text{Phenylendiamin.}} + HNO_2 = 2\,H_2O + C_{12} \left.\begin{matrix}H_7\\ (NH_2)_3\end{matrix}\right\} N_2$$

Das Triamidoazobenzol ist eine zweisäurige Base.

Als Oxyazobenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_4OH\\ C_6H_5\end{matrix}\right\} N_2$, ist das zuerst von Griess [1]) aus salpetersaurem Diazobenzol dargestellte Phenoldiazobenzol (s. dieses) zu betrachten. Dasselbe krystallisirt in kleinen, rhombischen, bei 148° schmelzenden Prismen. Dieselbe Verbindung entsteht durch Einwirkung [2]) von salpetersaurem Diazobenzol auf eine wässerige Lösung von Phenolkalium nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ N\end{matrix}\right\} NONO_2 + C_6H_5OK = KONO_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_4OH\\ C_6H_5\end{matrix}\right\} N_2.$$

Ferner erhält man Oxyazobenzol als Product einer complicirten Reaction von essigsaurem Anilin auf Nitrosophenol [3]), $C_6 \left.\begin{matrix}H_4\\ NO\end{matrix}\right\} OH$. Erwärmt man dieses mit einem Ueberschuss des ersteren, so färbt sich die Flüssigkeit dunkel; nach dem Auswaschen der erstarrten Masse mit Wasser zieht man durch heisses verdünntes Ammoniak das Oxyazobenzol aus und fällt dasselbe aus der Lösung durch Essigsäure. Die Bildung des Körpers erklärt sich aus folgender Gleichung:

$$C_6 \left.\begin{matrix}H_4\\ NO\end{matrix}\right\} OH + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\ H_2\end{matrix}\right\} N = H_2O + \left.\begin{matrix}C_6H_4OH\\ C_6H_5\end{matrix}\right\} N_2.$$

Neben dieser Reaction vollziehen sich noch andere Processe; es entsteht u. a. das Azophenin, $C_{36}H_{29}N_5O$.

Das Oxyazobenzol ist sehr beständig; es besitzt die Eigenschaften einer einbasischen Säure. Die Silberverbindung, $\left.\begin{matrix}C_6\begin{cases}H_4\\ OAg\end{cases}\\ C_6H_5\end{matrix}\right\} N_2$, entsteht beim Vermischen der ammoniakalischen Lösung des Oxyazobenzols mit salpetersaurem Silber als gelber oder scharlachrother amorpher Niederschlag; die Bleiverbindung ist gelb und amorph.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 137, 84. [2]) Kekulé u. Hidegh, Berl. Ber. 3, 233. [3]) C. Kimich, Berl. Ber. 8, 1026.

Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Oxyazobenzol entsteht die Sulfonsäure: $\left(C_{12}\begin{matrix}H_8\\OH\end{matrix}\right\}N_2\Big)SO_2OH$. Wäre das Oxyazobenzol, wie Griess annimmt, Phenoldiazobenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NOC_6H_5$, so würde dasselbe sicherlich bei dieser Reaction unter Entwickelung von Stickstoff zerfallen.

Dioxyazobenzol[1], $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_3(OH)_2\end{matrix}\right\}N_2$, wird erhalten durch Vermischen einer verdünnten, wässerigen Lösung von salpetersaurem Diazobenzol mit überschüssigem Resorcin und Kalilauge; durch Zusatz von Salzsäure entsteht ein schön rother Niederschlag von obiger Zusammensetzung; aus Aether krystallisirt er in rothen Nadeln. Die Bildung des Dioxyazobenzols ergiebt sich aus folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}N(ONO_2) + C_6H_4(OH)_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_3(OH)_2\end{matrix}\right\}N_2 + HONO_2.$$

Azobenzolsulfonsäure[2], $C_{12}H_9N_2SO_2OH$, krystallisirt mit 3 Mol. Wasser in orangerothen Blättern, welche in kaltem Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich sind. Zur Darstellung wird 1 Thl. Azobenzol mit 5 Thln. rauchender Schwefelsäure bei 130° erhitzt, sodann nach Zufügen des doppelten Volumen Wasser die ausgeschiedene Säure aus heissem Wasser umkrystallisirt. Dieselbe ist einbasisch und bildet gut krystallisirende Salze. Durch Schmelzen des Kalisalzes mit überschüssigem Alkali entsteht nach Griess Phenoldiazobenzol; gerade diese Reaction spricht dafür, dass letzteres als Oxyazobenzol aufzufassen ist.

Durch Einwirkung von Schwefelammonium auf das Ammoniaksalz der Säure entsteht schliesslich Benzidinsulfonsäure, $C_{12}H_7(NH_2)_2SO_2OH$, vorübergehend bildet sich wahrscheinlich die isomere Hydrazobenzolsulfonsäure.

Hydrazobenzol = Hydrazodiphenyl, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2H_2$.

Die Entstehung dieses Körpers aus dem Azoxy- und dem Azo-benzol durch Einwirkung reducirender Mittel (Natriumamalgam, Schwefelammonium) ist schon oben (S. 369 und 370) erwähnt. Die grosse Leichtigkeit, mit der Hydrazobenzol in das isomere Benzidin (s. S. 307 ff.) umgewandelt wird, war die Ursache, dass ersteres längere Zeit übersehen wurde[3].

Das Hydrazobenzol bildet Tafeln, welche bei 131° schmelzen, in

---

[1]) Baeyer u. Jäger, Berl. Ber. **8**, 151. [2]) Griess, Ann. Chem. Pharm. **131**, 89; vergl. auch Skandarow, Berl. Ber. **3**, 873. [3]) Vergl. Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1863, 424.

Digitized by Google

Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich sind; es hat einen campherartigen Geruch. — Zur Darstellung leitet man in eine ammoniakalisch-alkoholische Lösung von Azobenzol Schwefelwasserstoff, bis die Flüssigkeit nach Abscheidung von Schwefel farblos geworden ist; aus dieser wird durch Wasser das Hydrazobenzol ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt[1]).

Umwandlungen, Substitutionsproducte des Hydrazobenzols.

Die interessante Umlagerung des Hydrazobenzols, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2H_2$, in das isomere Benzidin, welches als Diamidodiphenyl, $\left\{\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{matrix}\right.$, aufzufassen ist, erfolgt besonders leicht, wenn Mineralsäuren, selbst in starker Verdünnung, auf Hydrazobenzol einwirken. Während dieses keine basischen Eigenschaften besitzt, ist das Benzidin eine starke zweisäurige Base. Daher löst sich ersteres in verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure etc. auf, indem sich durch Umlagerung Benzidinsalze bilden, während dasselbe in verdünnter Essigsäure so gut wie unlöslich ist. Die verschiedene Natur beider isomerer Körper ist höchst bemerkenswerth.

Hydrazobenzol wird sehr leicht durch Oxydation in Azobenzol übergeführt, aus welchem es durch Anlagerung von Wasserstoff entstanden ist. Chlor, Brom, chromsaures Kali etc. bewirken diese Oxydation sehr schnell, allmälig erfolgt dieselbe bei Berührung des Hydrazobenzols mit Alkohol und Luft. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydrazobenzol in alkoholischer Lösung[2]) entstehen zuerst gelbe Nadeln, wahrscheinlich die Nitrosoverbindung $(C_6H_5)_2N_2(NO)_2$ nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2N_2H_2 + N_2O_3 = H_2O + (C_6H_5)_2N_2(NO)_2.$$

Dieser sehr unbeständige Körper zerfällt sehr leicht in Stickoxyd und Azobenzol.

Destillirt man Hydrazobenzol für sich, so zerfällt es nach der Gleichung:

$$2\,(C_6H_5)_2N_2H_2 = (C_6H_5)_2N_2 + 2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N$$

in Azobenzol und Anilin.

Mit Reductionsmitteln (alkoholischer Kalilauge, Natriumamalgam und Alkohol) erhitzt, wird das Hydrazobenzol grösstentheils in Anilin übergeführt nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2N_2H_2 + H_2 = 2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

---

[1]) Erwähnt sei, dass bei Oxydation von salzsaurem Anilin mittelst übermangansaurem Kali sich auch Hydrazobenzol bildet (Glaser). [2]) Baeyer, Berl. Ber. 2, 682.

Digitized by Google

Substitutionsproducte des Hydrazobenzols sind nicht direct aus diesem darzustellen.

Paradichlorhydrazobenzol, $\left.\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ C_6H_4Cl \end{matrix}\right\} N_2H_2$, ist aus dem Paradichlorazoxybenzol (S. 370) durch Erhitzen mit Schwefelammonium dargestellt worden; es krystallisirt in wasserhellen, bei 122° schmelzenden Krystallen, welche in Wasser nicht, in Alkohol ziemlich löslich sind. An der Luft geht dasselbe in Dichlorazobenzol (s. S. 374) über.

Das isomere Metadichlorhydrazobenzol ist auf analoge Weise aus dem Metadichlorazoxybenzol (S. 370) erhalten und bildet glänzende, bei 94° schmelzende Krystalle, deren alkoholische Lösung mit Eisenchlorid Metadichlorazobenzol, $\left.\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ C_6H_4Cl \end{matrix}\right\} N_2$ (bei 101° schmelzende Nadeln), liefert. Analog dem Hydrazobenzol geht obige Verbindung mit Säuren leicht in Dichlorbenzidin über.

Metadibromhydrazobenzol [1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4Br \\ C_6H_4Br \end{matrix}\right\} N_2H_2$, aus Metadibromazoxybenzol (S. 371) durch Einwirkung von Schwefelammonium in alkoholischer Lösung entstehend, bildet schwach röthlich gefärbte Prismen (Schmelzpunkt 107 bis 109°).

Die isomere Paraverbindung [2]) schmilzt bei 130°; sie scheint trimorph zu sein.

Paradijodhydrazobenzol, $\left.\begin{matrix} C_6H_4J \\ C_6H_4J \end{matrix}\right\} N_2H_2$, in gleicher Weise aus Paradijodazoxybenzol (S. 371) dargestellt, krystallisirt in glatten Nadeln, schmilzt nicht ohne Zersetzung.

Metadijodhydrazobenzol, der vorigen Verbindung isomer, bildet kuglige Krystallaggregate vom Schmelzpunkt 89 bis 90°.

Dinitrohydrazobenzol, $C_{12}\left.\begin{matrix} H_8 \\ (NO_2)_2 \end{matrix}\right\} N_2H_2$, entsteht durch Behandeln des Dinitroazobenzols (s. S. 375) mit kaltem Schwefelammonium [3]); es bildet gelbe, bei 220° schmelzende, in Wasser unlösliche Nadeln. Beim Erhitzen zerfällt dasselbe in Dinitroazobenzol und Nitranilin [4]) vom Schmelzpunkt 110° nach der Gleichung:

$$2\,C_{12}\left.\begin{matrix} H_8 \\ (NO_2)_2 \end{matrix}\right\} N_2H_2 = C_{12}\left.\begin{matrix} H_8 \\ (NO_2)_2 \end{matrix}\right\} N_2 + 2\left.\begin{matrix} C_6H_4NO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Durch Einwirkung einer siedenden Lösung von Schwefelammonium in Alkohol auf Dinitroazobenzol entsteht durch Umwandlung der Nitro-

[1]) Gabriel, Berl. chem. Ges. 9, 1406. [2]) Werigo, Ann. Chem. Pharm. 165, 193. [3]) J. Lermontoff, Berl. Ber. 5, 231. [4]) Vergl. dies Lehrb. III, 1, 154.

Digitized by Google

in die Amido-Gruppen und durch Anlagerung von Wasserstoff: Diphenin, $C_{12}H_{14}N_4$, welches nach J. Lermontoff (a. a. O.) nicht als Diamidoazobenzol[1]), sondern als ein Diamidohydrazobenzol,

$$C_{12} \left.\begin{matrix} H_8 \\ (NH_2)_2 \end{matrix}\right\} N_2H_2,$$

aufzufassen ist.

Das Diphenin ist eine zweisäurige Base. Um dasselbe darzustellen, wird nach beendigter Einwirkung des Schwefelammoniums ein Theil des Alkohols abdestillirt, nach dem Zusatz von Wasser und Salzsäure heiss filtrirt und dann durch Ammoniak die Base krystallinisch gefällt. Das in kaltem Wasser unlösliche saure schwefelsaure Salz kann zur weiteren Reinigung dienen, indem es in heisser Salzsäure gelöst und durch Ammoniak zersetzt wird.

Durch anhaltendes Erhitzen mit Schwefelammonium oder anderen Reductionsmitteln geht das Diphenin in Para-Phenylendiamin über:

$$C_{12} \left.\begin{matrix} H_8 \\ (NH_2)_2 \end{matrix}\right\} N_2H_2 + H_2 = 2 \left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2.$$

Wird das Diphenin mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt, so entsteht Chinon, $C_6H_4O_2$.

Ein dem Diphenin isomeres Diamidohydrazobenzol, auch Hydrazoanilin[2]) genannt, ist durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von Metanitroanilin (Schmelzpunkt 110°; s. S. 154) erhalten worden nach der Gleichung:

$$2 \left.\begin{matrix} C_6H_4NO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + 10H = 4H_2O + C_{12}H_{14}N_4.$$

Das nach Beendigung der Reaction durch Wasser ausgefällte, aus Alkohol umkrystallisirte Diamidohydrazobenzol ist eine zweisäurige Base, welche in goldgelben, bei 140° schmelzenden, sublimirbaren Nadeln krystallisirt; in Wasser ist dasselbe nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Die in Alkohol schwer löslichen Salze werden durch Zusatz der betreffenden Säuren zu der alkoholischen Lösung der Base leicht gewonnen. Das salzsaure, $C_{12}H_{14}N_4 . 2HCl$, bildet goldglänzende Blättchen, das salpetersaure, sowie schwefelsaure sind gelbe krystallinische Niederschläge.

Aus den beiden anderen Nitroanilinen konnten bisher keine Hydrazoverbindungen dargestellt werden.

---

[1]) Nach Laurent u. Gerhardt, Ann. Chem. Pharm. **75**, 74; s. auch Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1863, 423. [2]) Haarhaus, Ann. Chem. Pharm. **135**, 162.

Digitized by Google

Azoderivate des Phenols, C_6H_5OH.

Die Versuche, aus den bekannten drei Nitrophenolen von der Zusammensetzung $C_6\left.\begin{matrix}H_4\\NO_2\end{matrix}\right\}OH$ durch Reduction Azoverbindungen darzustellen, führen zu keinem Resultat; ebensowenig sind solche Körper durch geeignete Oxydation der Amidophenole, $\left.\begin{matrix}C_6H_4OH\\H_2\end{matrix}\right\}N$, gewonnen worden. Es ist kaum zu bezweifeln, dass je drei isomere Azoxy-, Azo- und Hydrazo-Phenole existiren. Von allen diesen ist bisher nur ein Azophenol, $(C_6H_4OH)_2N_2$, dargestellt; ein Chlorderivat desselben ist genauer untersucht.

(Ortho?) Azophenol[1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{matrix}\right\}N_2$, ist durch Schmelzen von Nitrosophenol, $C_6\left.\begin{matrix}H_4\\NO\end{matrix}\right\}OH$, mit Kalihydrat bei 180° erhalten worden, jedoch nicht genauer untersucht. Aus der in Wasser gelösten Schmelze wird durch Salzsäure das Azophenol als krystallinischer, bei 214° schmelzender Niederschlag ausgeschieden; es ist in Alkohol, in Alkalien leicht, in Wasser und Aether schwer löslich.

Orthodichlorazophenol[2]), $\left.\begin{matrix}C_6H_3ClOH\\C_6H_3ClOH\end{matrix}\right\}N_2$, ist durch geeignete Einwirkung von Chlorkalk auf salzsaures Orthoamidophenol (s. dies Lehrb. III, 1, 166) dargestellt. Dasselbe bildet gelbe, büschelförmig gruppirte Nadeln, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, ebenso in Alkohol, Aether und Eisessig; es schmilzt bei 86°, verflüchtigt sich bei dieser Temperatur merklich, lässt sich jedoch beim stärkeren Erhitzen nicht ohne Zersetzung destilliren, wohl aber mit Wasserdämpfen.

Das Orthodichlorazophenol besitzt einen anhaftenden, an Chinon erinnernden Geruch.

Zu seiner Darstellung lässt man zu einer Lösung von 3 Gramm salzsauren Orthoamidophenols (in 150 Gramm Wasser) eine concentrirte Chlorkalklösung tropfenweise hinzutreten; unter Abscheidung des Orthodichlorazophenols nimmt die Flüssigkeit eine stark violette Färbung an, welche mit Beendigung der Einwirkung in Gelb überspringt. Die Reaction erfolgt genau nach der Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}C_6H_4OH\\H_3\end{matrix}\right\}NCl + 4Cl_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_3ClOH\\C_6H_3ClOH\end{matrix}\right\}N_2 + 8HCl.$$

---

[1]) Jaeger, Berl. Ber. 8, 1499. [2]) Schmitt u. Bennewitz, Journ. pr. Chem. [2] 8, 1 ff.

Digitized by Google

Das ausgeschiedene Orthodichlorazophenol wird durch Auswaschen von Chlorcalcium befreit, es kann auch durch Destillation im Dampfstrom leicht rein erhalten werden.

Längeres Kochen mit Wasser, Behandeln mit Alkalien, sowie concentrirter Schwefelsäure zersetzen das Dichlorazophenol unter Bildung humusartiger Substanzen. — Durch Reduction mit Zinn oder Zink und Salzsäure wird das ursprüngliche Orthoamidophenol regenerirt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6\left\{\begin{matrix} H_3 \\ Cl \\ OH \end{matrix}\right. \\ C_6\left\{\begin{matrix} H_3 \\ Cl \\ OH \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} N_2 + 4\,H_2 = 2\,\left.\begin{matrix} C_6H_4OH \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl.$$

Auffallen muss die Thatsache, dass bei dieser Reaction das sonst im Phenylradical so *fest* gebundene Chlor leicht durch Wasserstoff ersetzt wird.

Durch Einwirkung von schwefliger Säure, besser noch einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron, auf in Wasser suspendirtes Dichlorazophenol wird dieses *ganz glatt* in Orthoamidophenolsulfosäure, $C^6\left\{\begin{matrix} H_3 \\ NH_2 \\ OH \end{matrix}\right\} SO_2OH$, umgewandelt nach der Gleichung:

$$\left(C_6\left\{\begin{matrix} H_3 \\ Cl \\ OH \end{matrix}\right.\right)_2 N_2 + 4\,SO_2 + 6\,H_2O = 2\,C_6\left\{\begin{matrix} H_3 \\ NH_2 \\ OH \end{matrix}\right\} SO_2OH$$
$$+ 2\,HCl + 2\,SO_2(OH)_2$$

oder bei Anwendung von saurem schwefligsaurem Natron, welches selbst nicht durch die Amidophenolsulfosäure zersetzt wird, im Sinne folgender Gleichung:

$$\left(C_6\left\{\begin{matrix} H_3 \\ Cl \\ OH \end{matrix}\right.\right)_2 N_2 + 4\,\left.\begin{matrix} H \\ Na \end{matrix}\right\} SO_3 + 2\,H_2O = 2\,C_6\left\{\begin{matrix} H_3 \\ NH_2 \\ OH \end{matrix}\right\} SO_2OH$$
$$+ 2\,NaCl + \underbrace{2\,\left.\begin{matrix} H \\ Na \end{matrix}\right\} SO_4}_{\text{Saures schwefelsaures Natron.}}$$

Das dem *Orthoamidophenol* isomere *Paramidophenol* (vergl. S. 167) liefert mit Chlorkalk behandelt, kein entsprechendes Dichlorazophenol, sondern wird weiter zersetzt.

Die *Aethylverbindung des Orthoazophenols*, $\left(C_6\left\{\begin{matrix} H_4 \\ OC_2H_5 \end{matrix}\right.\right)_2 N_2$, scheint nach einer Angabe von *Schmitt* [1]) darstellbar zu sein, und zwar

[1]) A. a. O. S. 1, Anm.

Digitized by Google

durch Reduction des Orthonitrophenetols, $C_6H_4NO_2(OC_2H_5)$, mit alkoholischer Kalilauge.

Azoverbindungen des Resorcins[1]),

von sehr complicirter Zusammensetzung und unbekannter Constitution, entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Lösung von Resorcin. Das erste Reactionsproduct, das sogenannte Diazoresorcin entsteht nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_4(OH)_2 + N_2O_3 = 3\,H_2O + \underbrace{C_{18}H_{12}N_2O_6}_{\text{Diazoresorcin.}}$$

Wahrscheinlich entsteht zuerst Nitrosoresorcin[2]), $C_6\left.\begin{matrix}H_3\\NO\end{matrix}\right\}(OH)_2$, und auf dieses wirkt dann Resorcin ein nach der Gleichung:

$$2\,C_6\left.\begin{matrix}H_3\\NO\end{matrix}\right\}(OH)_2 + C_6H_4(OH)_2 = 2\,H_2O + C_{18}H_{12}N_2O_6.$$

Das Diazoresorcin (welches mit den wahren Diazoverbindungen in keiner Beziehung steht) bildet braune Krystallkörner. Durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht durch Austritt von 3 Mol. Wasser aus 2 Mol. Diazoresorcin der Körper $C_{36}H_{18}N_4O_9$, Diazoresorufin genannt. Durch nascirenden Wasserstoff (aus Zinn und Salzsäure) erhält man salzsaures Hydrodiazoresorufin,

$$C_{36}H_{30}N_4O_9\,.\,3\,HCl,$$

durch Einwirkung von starker Salpetersäure salpetersaures Tetrazoresorcin, $C_{18}H_6N_4O_6(NO_3)_3$.

Gemischte Azoverbindungen.

Die in diesem Abschnitte abzuhandelnden Verbindungen sind zuerst von V. Meyer in Gemeinschaft mit verschiedenen Chemikern durch eine theoretisch höchst wichtige Reaction erhalten worden; es sind Körper, welche ausser einem aromatischen Radical eine zu den Fettsäuren in naher Beziehung stehende Atomgruppe enthalten. Der wichtigste Repräsentant ist das Azonitroäthylphenyl[3]), $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}N_2$, welches man als Azo-

---

[1]) Weselsky, Berl. chem. Ges. 4, 32, 613. [2]) Baeyer u. Caro, Berl. chem. Ges. 7, 966. [3]) V. Meyer u. Ambühl, Berl. chem. Ges. 8, 751.

Digitized by Google

benzol auffassen kann, in welchem das eine Phenylradical durch Nitroäthyl, $C_2H_4NO_2$, ersetzt ist. Die Bildungsweise dieser Verbindung, sowie ihrer Homologen, ist besonders interessant, weil sich hierbei (vergl. S. 376 und 378) zeigt, dass Diazoverbindungen in Azoverbindungen leicht umgewandelt werden können. Diese gemischten Azokörper entstehen durch Einwirkung von schwefelsaurem (resp. salpetersaurem) Diazobenzol oder Substitutionsproducten (deren Darstellung siehe unter Diazoverbindungen) auf die Natriumverbindungen der Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

Das Anfangsglied der gemischten Azoverbindungen ist das Azonitromethylphenyl[1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CH_2NO_2\end{matrix}\right\}N_2$, welches aus Alkohol in feinen, kirschrothen Nadeln, aus Schwefelkohlenstoff in dunkelrothen Prismen krystallisirt, bei 153° unter partieller Zersetzung schmilzt und stärker erhitzt verpufft. — Zu seiner Darstellung lässt man auf eine stark verdünnte wässerige Lösung von Natriumnitromethan, $C\left\{\begin{matrix}H_2\\NO_2\\Na\end{matrix}\right.$, eine verdünnte Auflösung der äquivalenten Menge salpetersauren Diazobenzols[2]) einwirken. Das Azonitromethylphenyl scheidet sich als kirschrothes, bald krystallinisch erstarrendes Oel ab, welches gewaschen, in verdünnter Kalilauge gelöst und durch Schwefelsäure wieder ausgefällt wird; zur Reinigung wird es aus Alkohol umkrystallisirt. Die Entstehung des Körpers wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$CH_2NO_2Na + \underbrace{C_6H_5N_2ONO_2}_{\text{Salpetersaures Diazobenzol.}} = NaONO_2 + \left.\begin{matrix}CH_2NO_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N_2$$

Das Azonitromethylphenyl ist, wie seine Homologen, mit stark sauren Eigenschaften begabt, welche durch die Gegenwart der Nitrogruppe bedingt sind; Salze desselben sind noch nicht beschrieben. Sein Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure, in welcher es sich mit intensiv blauvioletter Farbe löst, kann zum Nachweis von Spuren desselben dienen. Durch Zusatz von Wasser wird die Substanz in rothen Flocken wieder ausgefällt.

Azonitroäthylphenyl[3]), $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}N_2$, ist durch Einwirkung wässeriger, ziemlich verdünnter Lösungen von Natriumnitroäthan, $C_2\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_2\end{matrix}\right\}Na$, und von schwefel- oder salpeter-saurem Diazobenzol dargestellt worden: es bildet sich nach der Gleichung:

---

[1]) P. Friese, Berl. chem. Ges. 8, 1078. [2]) Ueber die zweckmässigste Darstellung nach V. Meyer und Ambühl siehe weiter unten S. 398. [3]) V. Meyer u. Ambühl, Berl. chem. Ges. 8, 751.

Digitized by Google

$$C_2\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_2\end{matrix}\right\}Na + \underbrace{C_6H_5N_2OSO_2OH}_{\text{Schwefelsaures Diazobenzol.}} = \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}SO_4 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}N_2$$

Das als gelbes, rasch erstarrendes Oel sich ausscheidende Azonitroäthylphenyl wird durch Lösen in Kalilauge, Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. So dargestellt, bildet dasselbe orangefarbene rechtwinklige Blättchen, welche bei 136 bis 137° unter Zersetzung schmelzen. Der Körper ist in kaltem Wasser unlöslich, kann mit Wasser, auch Kalilauge (welche ihn mit blutrother Farbe löst) gekocht werden, ohne Zersetzung zu erleiden.

Das Azonitroäthylphenyl ist eine starke Säure, und zwar nach den gewöhnlichen Salzen eine **zweibasische**, falls man diese Salze nicht als basische auffasst. Das Kaliumsalz, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\NO_2\\K_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}N_2 + 4\,H_2O$ (oder als basisches Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2\left\{\begin{matrix}H_3\\NO_2\\K\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}N_2 + KOH + 3\,H_2O$), wird durch Zusatz von alkoholischer Kalilauge zu der freien Verbindung in orangefarbenen Krystallen erhalten; der starke Wassergehalt ist bei dieser Darstellungsweise höchst auffallend.

Das entsprechende Natriumsalz krystallisirt mit sieben Molecülen Wasser: $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\NO_2\\Na_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}N_2 + 7\,H_2O$.

Das neutrale (?) Natriumsalz, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2\left\{\begin{matrix}H_3\\NO_2\\Na\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}N_2$, entsteht seltsamer Weise, wenn eine Lösung des Azonitroäthylphenyls in verdünnter Kalilauge mit concentrirter Natronlauge versetzt wird.

Die Zink-, Blei- und Silber-salze des Azonitroäthylphenyls bilden amorphe, gefärbte Niederschläge.

Azonitroäthylparabromphenyl[1], $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\C_2H_4NO_2\end{matrix}\right\}N_2$, ist durch Einwirkung von Kaliumnitroäthan auf salpetersaures Parabromdiazobenzol (aus Parabromanilin gewonnen, siehe unter Diazoverbindungen) erhalten worden; es krystallisirt aus heissem Alkohol in ziegelrothen Krystallen, welche unter Zersetzung bei 135 bis 138° schmelzen.

---

[1]) Wald, Berl. chem. Ges. 9, 393.

Digitized by Google

Azonitroäthylmetanitrophenyl [1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\C_2H_4NO_2\end{matrix}\right\}N_2$, durch Zusatz von wässerigem Natriumnitroäthan zu einer Lösung von salpetersaurem Metanitrodiazobenzol (siehe Diazoverbindungen) erhalten, bildet, in bekannter Weise (s. oben) gereinigt, ein gelbes Krystallpulver; es ist eine starke Säure. Durch vorsichtige Behandlung derselben mit Zinn und Salzsäure werden die Nitrogruppen in Amidogruppen übergeführt, zugleich wird Wasserstoff angelagert, wie sich aus der Zusammensetzung des entstehenden Zinnchloriddoppelsalzes,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\C_2H_4NH_2\end{matrix}\right\}N_2H_2\ .\ 2\,HCl\ .\ SnCl_4,$$

ergiebt; die freie Base, eine gemischte Hydrazoverbindung, sowie ihre Salze sind nicht beständig.

Die Verbindung, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N_2$, das Azoäthylphenyl, konnte bisher nicht gewonnen werden [2]).

Azonitroäthylparatolyl [3]), $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_2H_4NO_2\end{matrix}\right\}N_2$, aus Natriumnitroäthan und salpetersaurem Diazoparatoluol (aus salpetersaurem Paratoluidin durch salpetrige Säure gewonnen) dargestellt, bildet orangerothe, bei 133° unter Gasentwicklung schmelzende Prismen.

Die isomere Orthoverbindung krystallisirt aus Alkohol in breiten Nadeln (vom Schmelzpunkt 87 bis 88°).

Azonitropropylphenyl [4]), $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\\NO_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}N_2$, ist durch Umsetzung von Natriumnitropropan, $C\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\Na\\NO_2\\H\end{matrix}\right.$, und salpetersaurem Diazobenzol gewonnen worden; es bildet bei 98 bis 99° ohne Zersetzung schmelzende Nadeln und ist eine starke Säure.

Die isomere, bei Anwendung der Natriumverbindung des Pseudonitropropans, $C\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\NO_2\\Na\end{matrix}\right.$, erhaltene Verbindung [5]), welcher die rationelle Formel: $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\NO_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}N_2$ zukommt, ist ein nicht erstarrendes, leicht zersetz-

---

[1]) Hallmann, Berl. chem. Ges. 9, 389. [2]) Vergl. V. Meyer u. Ambühl, daselbst 8, 1077. [3]) Barbieri, daselbst 9, 386. [4]) V. Meyer, daselbst 9, 384. [5]) V. Meyer u. Ambühl, daselbst 8, 1076.

bares Oel, welches in Alkalien nicht löslich ist, also nicht die Eigenschaften einer Säure besitzt. Diese interessante Thatsache wird von V. Meyer darauf zurückgeführt, dass neben dem Radical NO_2 kein Wasserstoffatom mit demselben Kohlenstoffatom verbunden ist; die übrigen Wasserstoffatome (der Methyle) können demnach nicht durch Metalle ersetzt werden.

Azoderivate des Toluols.

Aus den drei bekannten isomeren Nitrotoluolen werden sich durch geeignete Reductionsmittel, wie zu erwarten steht, drei Reihen mit einander isomerer Azoverbindungen darstellen lassen. Bisher sind aus zwei Nitrotoluolen, dem flüssigen *α*- und dem festen *β*-Nitrotoluol (Ortho- und Para-Nitrotoluol) Azokörper gewonnen worden, welche je nach ihrer Entstehung die Bezeichnung *α* und *β* tragen sollen.

Von den aus dem flüssigen Nitrotoluol, $C_6H_4(CH_3)NO_2$, dargestellten Azoverbindungen ist nur das *α*-Hydrazotoluol [1]) = *α*-Hydrazoditolyl, $(C_6H_4CH_3)_2N_2H_2$, genauer beschrieben, welches durch Behandlung des ersteren mit Natriumamalgam in, bei Luftabschluss beständigen, Krystallen vom Schmelzpunkt 165° erhalten wird; durch Einwirkung von Sauerstoff entstehen *α*-Azo- und *α*-Azoxy-Toluol.

Die Azoverbindungen, welche sich von dem festen *β*-Nitrotoluol ableiten, sind besser untersucht; die Angaben über die Eigenschaften derselben schwanken allerdings; frühere Beobachter scheinen kein reines *β*-Nitrotoluol benutzt [2]) zu haben.

β-Azoxytoluol [3]) = *β*-Azoxyditolyl,

$$C_{14}H_{14}N_2O = (C_6H_4CH_3)_2N_2O,$$

entsteht (neben *β*-Azotoluol) durch Einwirkung von 4proc. Natriumamalgam (22 Thle.) auf eine Lösung von *β*-Nitrotoluol (1 Thl.) in Alkohol (6 Thle.); das *β*-Azoxytoluol findet sich grösstentheils in der Mutterlauge; es bildet gelbe, bei 70° (59° Petriew) schmelzende Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. — Durch Einwirkung von Brom erhält man Monobrom-*β*-Azoxytoluol,

$$C_{14}H_{13}BrN_2O,$$

in hellgelben, bei 74° schmelzenden Tafeln, durch Salpetersäure (vom specif. Gewicht 1,4) Mononitro- und Dinitro-Azoxytoluol (Schmelzpunkte 84° und 145°), durch möglichst starke Salpetersäure wird aus *β*-Azotoluol (s. folg. S.),

---

[1]) Petriew, Berl. chem. Ges. 6, 556. [2]) Werigo, Zeitschr. Chem. 1864, 481, 722. 1865, 631. 1866, 196. Jaworsky, Jahresber. d. Chem. 1864, 527. [3]) Melms, Berl. chem. Ges. 3, 549 und Petriew, daselbst 6, 556, auch Zeitschr. Chem. 1870, 264.

Digitized by Google

ein Trinitroazoxytoluol erhalten, welches mit dem aus α-Azotoluol gewonnenen identisch sein soll.

β-Azotoluol = β-Azoditolyl, $C_{14}H_{14}N_2 = (C_6H_4CH_3)_2N_2$, auf oben angegebene Weise dargestellt (mit Anwendung von mehr Alkohol 10 Thln.), ist nicht sofort rein; am besten verwandelt man das Rohproduct durch Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammonium (bei 100°) in β-Hydrazotoluol, welches leicht sich zu β-Azotoluol oxydirt. Dieses krystallisirt in orangerothen Nadeln, welche bei 144 bis 145° (137° Werigo) schmelzen und unzersetzt sublimiren; es ist in Wasser nicht, in Alkohol ziemlich leicht löslich.

Dasselbe β-Azotoluol entsteht durch Oxydation des festen Para-Toluidins mit übermangansaurem Kali [1]), jedoch bildet sich zugleich ein isomeres Azotoluol, welches aus Benzollösung in rubinrothen Krystallen erhalten wird. Durch Schwefelammonium wird aus diesem ein Hydrazotoluol, $(C_6H_4CH_3)_2N_2H_2$, in weissen Blättchen gewonnen, welche bei 170 bis 172° schmelzen, während das auf entsprechende Weise dargestellte β-Hydrazotoluol grosse, bei 124° schmelzende Tafeln bildet. (Dieses wird durch schweflige Säure leicht in das isomere, dem Benzidin homologe Tolidin umgewandelt.)

Durch Einwirkung von Salpetersäure (1,4 specif. Gewicht) entstehen zwei Nitroderivate, $C_{14}\left.\begin{matrix}H_{13}\\NO_2\end{matrix}\right\}N_2$ (Schmelzpunkt 76°) und $C_{14}\left.\begin{matrix}H_{12}\\(NO_2)_2\end{matrix}\right\}N_2$ (Schmelzpunkt 110°).

Die Azoderivate der höheren Homologen des Benzols sind kaum bekannt. Azoxylol (Azodixylyl), $[C_6H_3(CH_3)_2]_2N_2$, durch Behandeln von Nitroxylol mit Natriumamalgam erhalten, krystallisirt in ziegelrothen bei 120° schmelzenden Nadeln, welche durch weitere Reduction in Hydrazoxylol (farblose Krystalle) übergehen. — Die Existenz von Azocumol und Azocymol aus Nitrocumol und Nitrocymol ist von Werigo [2]) nachgewiesen worden.

Azoverbindungen mit dem Radical Phenylen, C_6H_4.

Azophenylen, $C_{12}H_8N_2$ (besser: Azodiphenylen), vom Azobenzol sich durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidend, wurde zuerst von Rasenak [3]) dargestellt und untersucht; weitere Angaben hat später Claus [4]) gemacht.

Das Azophenylen wird durch Sublimation in hellgelben bei 170 bis 171° schmelzenden Nadeln erhalten; es siedet über 360°, ist in Wasser

---

[1]) Barsilowsky, Berl. chem. Ges. 8, 695. [2]) Zeitschr. Chem. 1864, 723. [3]) Berl. chem. Ges. 5, 367. [4]) Daselbst 8, 39 u. 600, ferner 6, 723.

Digitized by Google

nicht, in heissem Alkohol leicht löslich (1 Thl. Azophenylen braucht 50 Thle. kalten Alkohols zur Lösung). Von concentrirter Schwefelsäure wird dasselbe mit dunkelrother Farbe unverändert gelöst.

Zur Darstellung des Azophenylens wird azobenzoesaurer[1]) Kalk,

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix} COO \\ N_2 \\ COO \end{matrix}\right\} Ca,$$

mit Aetzkalk destillirt, das braune, schmierige Rohproduct in alkoholischem Ammon gelöst und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff ziemlich weisses Azophenylen erhalten, welches einmal sublimirt wird. Die Ausbeute ist keine befriedigende (aus 2 Kgr. Nitrobenzoesäure, welche in Azobenzoesäure übergeführt wurde, erhielt Claus 80 Grm. reines Azophenylen).

Auch bei Zersetzung des Azobenzols in der Glühhitze bilden sich kleine Mengen des Körpers.

Das Azodiphenylen ist geneigt, Additionsproducte, welche mit Substitutionsproducten des Azobenzols isomer sind, zu bilden. Leitet man Chlor in seine Lösung (in Benzol), so wird das Dichlorid, $C_{12}H_8N_2Cl_2$, in carmoisinrothen Krystallen, welche leicht Chlor verlieren, erhalten; das analog dargestellte Dibromid, $C_{12}H_8N_2Br_2$, krystallisirt in gelben Nadeln. Durch Erwärmen von Azophenylen mit concentrirter Salz-, Brom-, Jod-Wasserstoffsäure entstehen die krystallisirenden Verbindungen

$$C_{12}H_8N_2HCl,\quad C_{12}H_8N_2HBr,\quad C_{12}H_8N_2HJ,$$

welche durch Wasser unter Rückbildung von Azophenylen zersetzt werden.

Azodiphenylen bildet schön krystallisirende Doppelverbindungen mit Salzen, so mit salpetersaurem Quecksilberoxyd und Silber.

Die basischen Eigenschaften des Azodiphenylens sind nach seinem Verhalten zu den Wasserstoffsäuren jedenfalls sehr schwach.

Mononitroazodiphenylen, $C_{12}\left.\begin{matrix} H_7 \\ NO_2 \end{matrix}\right\} N_2$, entsteht durch langes Erhitzen von Azodiphenylen mit einem Gemisch von rauchender Schwefel- und Salpetersäure; es krystallisirt in gelbgrünen, bei 209 bis 210° schmelzenden Nädelchen.

Durch Erhitzen von Azodiphenylen mit Schwefelammonium in alkoholischer Lösung geht ersteres in Hydrazodiphenylen, $C_{12}H_8N_2H_2$ (isomer mit Azobenzol), über; dasselbe bildet farblose, an der Luft sich zu Azophenylen oxydirende Nadeln (durch Erhitzen bei Luftabschluss erfolgt diese Umwandlung bei 200° unter Wasserstoffverlust).

Ausser dem Azophenylen oder richtiger Azodiphenylen, $\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\} N_2$, welches zum Azobenzol in naher Beziehung steht, existiren Verbindungen,

---

[1]) Die drei isomeren Azobenzoesäuren liefern bei der Destillation mit Aetzkalk dasselbe Azophenylen. Durch Erhitzen von azobenzoesaurem Kupfer entsteht kein Azophenylen, sondern Azobenzol.

Digitized by Google

welches sich von dem wahren Azophenylen = $(C_6H_4)''N_2$ (welches selbst unbekannt ist) ableiten, das Amidoazophenylen, das Nitroamidoazophenylen und das Amidoazotoluylen.

Amidoazophenylen [1]), $C_6H_3NH_2N_2$, bildet weisse, perlmutterglänzende Nadeln, welche bei 98,5° schmelzen. Zur Darstellung wird die verdünnte schwefelsaure Lösung von Orthophenylendiamin [2]) (s. dies Lehrb. III, 1, 249) tropfenweise mit der Lösung von salpetrigsaurem Kali versetzt, dann zum Kochen erhitzt, und endlich die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Den Rückstand des ätherischen Auszugs reinigt man am besten durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Toluol. Die Reaction wird ausgedrückt durch die Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2 + HONO = 2H_2O + C_6H_5N_3.$$

Die Angaben über diesen mit dem weiter unten beschriebenen Diazobenzolimid isomeren Körper sind noch sehr unvollständig.

Das von Gottlieb dargestellte Nitrophenylendiamin, $\left.\begin{matrix} C_6H_3NO_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$ (vergl. S. 254), liefert nach Hofmann [3]) durch Einwirkung von salpetriger Säure einen Körper von sauren Eigenschaften, $C_6H_4(NO_2)N_3$, welcher nach Ladenburg als Nitroamidoazophenylen,

$$(C_6H_2NO_2NH_2)''N_2,$$

aufzufassen ist. Dasselbe bildet weisse, verfilzte Nadeln, welche bei 211° schmelzen, ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Ein Wasserstoffatom ist durch Metalle vertretbar.

Amidoazotoluylen [4]), $C_7H_7N_3 = C_6H_2(CH_3)NH_2N_2$, dem Amidoazophenylen homolog, krystallisirt in farblosen, bei 83° schmelzenden, bei 323° fast ohne Zersetzung siedenden Prismen, ist ziemlich leicht in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform löslich. Dasselbe wird ganz analog dem Amidoazophenylen durch Zersetzung des schwefelsauren β-Toluylendiamins (siehe S. 260) mit salpetrigsaurem Kali dargestellt. Das Amidoazotoluylen ist sehr beständig und besitzt nur schwache basische Eigenschaften; seine Salze werden durch Wasser zerlegt. Das aus salzsaurer Lösung erhaltene Platinchloriddoppelsalz hat die Zusammensetzung: $(C_7H_7N_3HCl)_2 . PtCl_4$.

---

[1]) Ladenburg, Berl. chem. Ges. **9**, 219. [2]) Durch gleiche Behandlung von Metaphenylendiamin entsteht Triamidoazobenzol (s. S. 377). [3]) Ann. Chem. Pharm. **115**, 249. [4]) Ladenburg, Berl. chem. Ges. **9**, 220.

Digitized by Google

Azoderivate des Naphtalins, $C_{10}H_8$.

Die bisher dargestellten Körper dieser Gruppe sind Azoxy-, Azo- und Amidoazo-Naphtalin.

Azoxynaphtalin[1] = Azoxydinaphtyl, $(C_{10}H_7)_2N_2O$, durch Behandeln des Nitronaphtalins (von Laurent) mit Natriumamalgam erhalten, bildet eine dunkelgelbe, flockige, in Wasser und Alkohol unlösliche Masse.

Azonaphtalin[2] = Azodinaphtyl, $(C_{10}H_7)_2N_2$, ist durch Erhitzen von Nitronaphtalin mit dem 20- bis 25fachen Gewicht Zinkstaub dargestellt worden; es sublimirt (über 300° erhitzt) in langen, gelben, bei 280° schmelzenden (bei 274° erstarrenden) Nadeln, ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich.

Amidoazonaphtalin[3], $\left.\begin{matrix} C_{10}H_6NH_2 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\right\} N_2$ (syn. Nitrosonaphtylin, Azodinaphtyldiamin), ist auf analoge Weise, wie Amidoazobenzol (S. 375) gewonnen worden; es entsteht durch Umlagerung aus dem isomeren Diazoamidonaphtalin, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ N \end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ H \end{matrix}\right.$, welches sich bei Darstellung des Amidoazonaphtalins wohl immer zuerst bildet.

Das Amidoazonaphtalin krystallisirt in orangerothen Nadeln mit grünem Reflex, ist in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich, es schmilzt bei 173 bis 175°[4] zu einer blutrothen Flüssigkeit.

Zur Darstellung des Amidoazonaphtalins leitet man salpetrige Säure[5] in die erwärmte alkoholische Lösung von Naphtylamin; die Reaction erfolgt nach Gleichung:

$$2 \left.\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + HONO = 2\,H_2O + \left.\begin{matrix} C_{10}H_6NH_2 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\right\} N_2.$$

Nach Perkin und Church werden die Lösungen von 2 Mol. salzsaurem Naphtylamin, 1 Mol. salpetrigsaurem Kali und 1 Mol. Kalihydrat vermischt; Amidoazonaphtalin entsteht nach der Gleichung:

$$2 \left.\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl + KNO_2 + KOH = 3\,H_2O + 2\,KCl + \left.\begin{matrix} C_{10}H_6NH_2 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\right\} N_2.$$

Jedoch bilden sich noch Nebenproducte; der rothbraune Niederschlag wird durch Waschen mit Aether-Alkohol gereinigt.

---

[1] Jaworsky, Jahresber. d. Chem. 1864, 532. [2] Doer, Berl. chem. Ges. 3, 291. [3] Vergl. Perkin u. Church, Chem. Centr. 1856, 604. [4] Lecco, Berl. chem. Ges. 7, 1290. [5] Martius, Jahresber. d. Chem. 1865, 436.

Digitized by Google

Das Amidoazonaphtalin ist eine Base, welche mit Salzsäure in mehreren Verhältnissen zu Salzen zusammentritt. Die Lösungen desselben in Säuren sind violett gefärbt. — Durch Erhitzen des salzsauren Amidoazonaphtalins mit salzsaurem Naphtylamin [1]) entsteht ein Farbstoff, welcher als Magdala- (oder Hofmann's Naphtalin-) Roth in den Handel gebracht ist; die Bildung desselben ist analog der des sogenannten Azodiphenylblaus (vergl. S. 377).

Die einzige bisher dargestellte, vom Anthracen, $C_{14}H_{10}$, sich ableitende Azoverbindung ist das Azoxyanthracen [2]), $(C_{14}H_9)_2N_2O$, welches durch Erhitzen von Nitroanthracen, $C_{14}H_9(NO_2)$, mit Zinkstaub und Kalilauge entsteht. Aus der Masse wird durch Alkohol ein Harz ausgezogen, welches vorsichtig erhitzt wird; durch Sublimation erhält man den Körper in farblosen, bei 275° schmelzenden Nadeln.

Diazoverbindungen.

Die höchst interessanten Körper, welche unter der Bezeichnung Diazoverbindungen in eine Gruppe zusammengefasst werden, sind nach jeder Richtung hin am genauesten von P. Griess, dem Entdecker derselben, untersucht worden. Durch eine Reihe ausgezeichneter Abhandlungen [3]) hat derselbe die Bildungsweisen, Eigenschaften, die überraschend mannigfaltigen Umwandlungen dieser merkwürdigen Verbindungen kennen gelehrt.

Die Entstehung derselben kann allgemein auf die Einwirkung von salpetriger Säure auf aromatische Verbindungen, welche sich vom Ammoniak ableiten lassen und Amid, NH_2, enthalten, zurückgeführt werden. Die Producte dieser Reaction sind übrigens von den näheren Bedingungen, unter welchen die salpetrige Säure wirkt, abhängig: In wässeriger Lösung werden die Amidoverbindungen (Amine, Amido-

---

[1]) Hofmann, Berl. chem. Ges. **2**, 374 und 412.

[2]) Tuchschmid, daselbst **4**, 61.

[3]) Die grösseren Abhandlungen seien hier in chronologischer Folge zusammengestellt: Ann. Chem. Pharm. **113**, 201 (Diazoderivate des Phenols); daselbst **113**, 334 und **117**, 1 (Diazoamidoderivate der Benzoesäure und anderer Säuren), daselbst **121**, 257 (Diazoamidoderivate des Anilins etc.), **137**, 39 (Diazobenzolverbindungen etc.). Die kürzeren Abhandlungen sind später, wenn nöthig, citirt.

Digitized by Google

säuren) derart zersetzt, dass aller Stickstoff aus-, und dass an Stelle des Amids Hydroxyl, $(OH)'$, eintritt. In alkoholischer Lösung, oder wenn die Amidoverbindung, an eine Säure gebunden, der Einwirkung der salpetrigen Säure ausgesetzt wird, verläuft die Reaction in ganz anderer Weise: Drei Wasserstoffatome werden durch ein Atom dreiwerthigen Stickstoffs, welcher der salpetrigen Säure angehörte, ersetzt. Als einfachstes typisches Beispiel zur Erläuterung dieser Vorgänge wähle ich die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Anilin. Befindet sich das letztere in wässeriger Lösung, so erfolgt die Reaction nach der Gleichung:

I.

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + HONO = \underbrace{C_6H_5OH}_{\text{Phenol.}} + H_2O + N_2.$$

Bei der Einwirkung auf in Alkohol gelöstes Anilin tritt kein Stickstoff aus; zwei Molecüle Anilin nehmen an der Reaction Theil, indem 3 Atome Wasserstoff derselben durch 1 Atom Stickstoff substituirt werden, wie folgende Gleichung zeigt:

II.

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\end{matrix} + HONO = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_5H_5\\N\end{matrix}\right\}N\,N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\right.}_{\text{Diazoamidobenzol.}} + 2H_2O$$

Das entstehende Product, Diazoamidobenzol, ist als Anilid des Diazobenzols, als Diazobenzolphenylamid, aufzufassen.

Endlich ist die Reaction eine andere, wenn die salpetrige Säure auf ein Anilinsalz einwirkt; unter Austritt von Wasser und Ersatz der 3 Atome Wasserstoff des Phenylammoniums durch 1 Atom Stickstoff entsteht das Salz des Diazobenzols:

III.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N(ONO_2)}_{\text{Salpetersaures Anilin}} + HONO = 2H_2O + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}N(ONO_2)}_{\text{Salpetersaures Diazobenzol.}}$$

In den beiden letzten (durch die Gleichungen II und III veranschaulichten) Fällen bilden sich Diazobenzolverbindungen, welche, wie im Folgenden angenommen ist, das einwerthige Azophenylammonium, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}N\right)'$, enthalten [1]). Die Diazobenzolsalze sind,

[1]) Diese Auffassung, nach welcher den beiden Stickstoffatomen in den Diazoverbindungen eine verschiedene Function und ein verschiedener Werth beige-

Digitized by Google

den Ammoniumsalzen vergleichbar, **Azophenylammoniumsalze**, z. B. das Chlorid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix}\right\} NCl$, etc.

Das sogenannte Diazobenzol, dessen Zusammensetzung wegen seiner ausserordentlichen Unbeständigkeit nicht hat bestimmt werden können, ist wahrscheinlich das Hydrat, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix}\right\} NOH$ (Azophenylammoniumoxydhydrat).

Mit dieser Auffassung stehen Bildungsweisen, sowie Umwandlungen der Diazobenzolverbindungen und ihrer Homologen in bestem Einklange. (s. die betr. Abschnitte S. 397 und 400 ff.).

Griess hält an der Annahme fest, dass in den Diazoverbindungen 2 Atome Wasserstoff durch das zweiwerthige Doppelatom $(N_2)''$ vertreten seien. Die Diazobenzolverbindungen leiten sich z. B. von dem freien Diazobenzol, $C_6H_4(N_2)''$, ab, also von einem Benzol, in welchem 2 Wasserstoffatome durch $(N_2)''$ ersetzt sind. Durch Anlagerung von Säuren entstehen die Diazobenzolsalze, z. B. salzsaures Diazobenzol $= C_6H_4(N_2) \,.\, HCl$. Diese Auffassung steht der obigen etwa so gegenüber, wie die Ammoniaktheorie der Ammoniumtheorie.

Gründe, welche gegen die Annahme von Griess sprechen, sind weiter unten aufgeführt.

---

legt wird, $\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ N^{III} \end{matrix}\right\} N^{V}\right)'$, ist zuerst von Blomstrand (Chemie der Jetztzeit, 1869, 272) geäussert und später (Berl. Ber. 1876, **8**, 51) wieder geltend gemacht worden, nachdem früher Strecker (Berl. Ber. 1871, **4**, 786) und nach ihm Erlenmeyer (Berl. Ber. 1874, **7**, 1110) die Idee, dass in den Diazoverbindungen 1 Atom fünfwerthigen mit 1 Atom dreiwerthigen Stickstoffs vereinigt sei, ausgesprochen und begründet hatten. Kekulé war der erste, welcher in den Diazobenzolderivaten die Gruppe $(C_6H_5N_2)'$ annahm und diese Ansicht begründete [Zeitschr. Chem. 1866, (308 und) 689, sowie in seinem Lehrbuch]; jedoch legt er beiden Stickstoffatomen gleiche Valenz bei: $(C_6H_5 - N''' = N''')'$. Nach Kekulé ist die Constitution der Gruppe N_2 in den Diazo- sowie Azoverbindungen dieselbe.

Digitized by Google

Diazobenzolverbindungen.

Wie in der Einleitung erwähnt, ist das Bestehen des freien Diazobenzols, $C_6H_4N_2$, sehr zweifelhaft. Das durch Zersetzen des Diazobenzol-Kaliums, $C_6H_5N_2OK$, mit Essigsäure erhaltene Oel, welches als Diazobenzol [1]) angesprochen wurde, konnte nicht analysirt werden; es ist wahrscheinlich das Hydrat $C_6H_5N_2OH$. Dieses kann sowohl als Base, wie als Säure wirken, indem es sowohl mit Säuren, wie auch mit Basen salzartige Verbindungen bildet: z. B. salpetersaures Diazobenzol, $(C_6H_5N_2)ONO_2$, und Diazobenzol-Silberoxyd, $(C_6H_5N_2)OAg$.

Das Diazobenzolhydrat, das sogenannte Diazobenzol, $C_6H_5N_2OH$, ist so unbeständig, dass es sich unmittelbar nach seiner Abscheidung unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Seine Säureverbindungen sind zwar wenig beständig, zerfallen namentlich beim Erwärmen, durch starken Stoss etc., lassen sich jedoch rein darstellen und können in trockenem Zustande länger aufbewahrt werden. Die Salze des Diazobenzols, wie überhaupt der Diazokörper, werden am leichtesten nach einer neuerdings von V. Meyer [2]) angegebenen Methode erhalten, welche bei Beschreibung des salpetersauren Diazobenzols ausführlich mitgetheilt ist. Diese Darstellungsweise ist dann immer anwendbar, wenn man — wie es häufig vorkommt — eine Diazoverbindung nicht rein, sondern nur in Lösung anwenden will. Zur Reindarstellung der Salze muss das ältere Verfahren von Griess eingehalten werden.

Salpetersaures Diazobenzol [3]), $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NONO_2$, wird aus seiner weingeistigen Lösung durch Zusatz von Aether in weissen Nadeln abgeschieden, ist in Wasser sehr löslich, in Alkohol löst es sich wenig, in Aether, Benzol etc. gar nicht. An feuchter Luft ist das Salz unbeständig, über Schwefelsäure getrocknet bei gewöhnlicher Temperatur stabil, dagegen wird es beim Erhitzen, sowie durch einen Stoss unter starker Explosion zersetzt. Beim Arbeiten mit dieser, wie überhaupt mit Diazoverbindungen, muss man äusserst vorsichtig sein [4]).

Zur Darstellung der reinen Verbindung leitet man langsam salpetrige Säure in eine gut abgekühlte Lösung von salpetersaurem Anilin, welches einen Theil dieses Salzes suspendirt enthält; nach Beendigung der Reaction (wenn durch Zusatz von Kalilauge zu einer Probe kein

---

[1]) Griess, Ann. Chem. Pharm. **137**, 58. [2]) Berl. chem. Ges. **8**, 1073.
[3]) Griess, Ann. Chem. Pharm. **137**, 41. [4]) Vergl. Griess, daselbst S. 45, Anm.

Digitized by Google

Anilin mehr ausgeschieden wird) setzt man zu der filtrirten Lösung das dreifache Volumen starken Alkohols und dann Aether, so lange noch Nadeln ausgeschieden werden. Zur Reinigung werden diese in wenig Wasser gelöst und durch Aether-Alkohol gefällt. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NONO_2 + NOOH = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NONO_2 + 2H_2O.$$

Salpetersaures Diazobenzol entsteht auch durch Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung des weiter unten beschriebenen Diazoamidobenzols, sowie durch Einwirkung von bromsalpetriger Säure [1]), NOBr, auf salpetersaures Anilin nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NONO_2 + NOBr = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NONO_2 + H_2O + HBr.$$

Wenn es sich darum handelt, salpetersaures Diazobenzol in Lösung zu erhalten, so bedient man sich zweckmässig des trefflichen Verfahrens von V. Meyer:

Man löst 1 Mol. Anilin in 2 Mol. Salpetersäure und fügt zu der stark verdünnten Lösung unter Abkühlen eine wässerige Lösung von 1 Mol. salpetrigsauren Kalis; die entstehende Lösung enthält neben salpetersaurem Kali salpetersaures Diazobenzol, wie folgende Gleichung zeigt:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NONO_2 + NO_2OH + KONO = KONO_2 + 2H_2O$$
$$+ \left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}N\right)ONO_2.$$

Die interessanten Umwandlungen, welche das salpetersaure Diazobenzol unter verschiedenen Umständen erfährt (s. weiter unten), können mit einer so dargestellten Lösung vorgenommen werden.

Bei Anwendung von Salzsäure, Schwefelsäure etc. können nach derselben Methode das Diazobenzolchlorid, das schwefelsaure Diazobenzol etc. in Lösung gewonnen werden.

Das Diazobenzolchlorid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NCl$, ist bisher nicht rein, sondern nur in Lösung erhalten durch Einwirkung von Chlorsilber auf gelöstes Diazobenzolbromid. Diazobenzolchlorid-Platinchlorid,

$$\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NCl\right)_2 . PtCl_4,$$

wird durch Vermischen der Lösungen von salpetersaurem Diazobenzol und salzsäurehaltigem Platinchlorid in gelben Prismen dargestellt; das ent-

[1]) De Koninck, Jahresber. d. Chem. 1869, 307.

Digitized by Google

sprechende Goldchlorid-Doppelsalz, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NCl\,.\,AuCl_3$, welches in Wasser unlöslich ist, krystallisirt aus heissem Alkohol in goldglänzenden Blättchen.

Das Diazobenzolbromid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NBr$, durch Vermischen der ätherischen Lösungen von Diazoamidobenzol (s. weiter unten) und Brom bereitet, bildet weisse Blättchen, welche durch Waschen mit Aether gereinigt und über Schwefelsäure getrocknet werden, jedoch auch trocken ziemlich unbeständig sind. Durch Erhitzen oder Stoss explodirt das Bromid heftig. — Da bei der Einwirkung von Brom auf Diazoamidobenzol neben dem Bromid Tribromanilin entsteht, so lässt sich der Vorgang durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}N\,N\left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\right.}_{\text{Diazoamidobenzol}} + 6\,Br = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NBr + 2\,HBr + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_2Br_3\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Tribromanilin.}}$$

Diazobenzolperbromid[1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NBr\,.\,Br_2$, wird erhalten durch Einwirkung einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure auf die wässerige Lösung von salpetersaurem Diazobenzol. Das Perbromid, welches sich als Oel abscheidet, jedoch nach dem Waschen mit wenig Aether krystallinisch erstarrt, ist ziemlich unbeständig. Durch Verdunsten seiner kalten alkoholischen Lösung im Vacuo erhält man es in gelben Blättern. Die zwei Bromatome sind sehr locker gebunden, denn sie werden schon durch längere Behandlung mit Aether entzogen. Wässerige schweflige Säure erzeugt schwefelsaures Diazobenzol unter gleichzeitiger Bildung von Bromwasserstoff. Durch wässeriges Ammoniak entsteht das weiter unten beschriebene Diazobenzolimid, $C_6H_5N_3$.

Schwefelsaures Diazobenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NOSO_2OH$, ein saures Salz, krystallisirt in weissen Prismen (oder Nadeln), ist in Wasser leicht, in Alkohol wenig, in Aether gar nicht löslich, beständiger als das salpetersaure Salz; aus diesem wird es durch Zersetzung mit Schwefelsäure gewonnen, aus der Lösung durch Zusatz von Alkohol und dann Aether abgeschieden. Die Krystalle werden mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Das Salz kann auch durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von Anilin in viel Schwefelsäure dargestellt werden.

Chromsaures Diazobenzol, welches als Ersatz des Knallquecksilbers vorgeschlagen ist, wird nach dem Patent[2]) so bereitet, dass

---

[1]) Griess, Ann. Chem. Pharm. 137, 50. [2]) Griess u. Caro, Jahresber. d. Chem. 1867, 915.

Digitized by Google

1 Aequivalent Anilin und 2 Aequivalente Salzsäure allmälig mit 1 Aequivalent salpetrigsauren Kalks versetzt werden; danach wird durch Zusatz von saurem chromsaurem Kali und Salzsäure chromsaures Diazobenzol gefällt.

Von den salzartigen Verbindungen, in welchen das Diazobenzol als Säure fungirt, sind das Diazobenzolkalium und das Diazobenzolsilber genauer beschrieben.

Ersteres, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix}\right\}$ NOK, wird durch Zersetzung des salpetersauren Diazobenzols mit starker Kalilauge, Umkrystallisiren des Products aus Alkohol und Waschen mit Aether in perlmutterglänzenden Blättchen erhalten. Seine wässerige Lösung zersetzt sich rasch.

Diazobenzolsilber, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix}\right\}$ NOAg, entsteht als sehr explosiver grauweisser Niederschlag durch Zusatz von salpetersaurem Silber zu der Lösung von Diazobenzolkalium. Auf entsprechende Weise werden die Zink-, Blei-, Quecksilber-Verbindungen des Diazobenzols als amorphe, weisse Niederschläge gefällt.

Der Versuch, aus der Kaliumverbindung mittelst Essigsäure freies Diazobenzol darzustellen, gelingt nicht, da das sich ausscheidende, dicke, gelbe Oel sich sofort zersetzt. — Die Existenz und Zusammensetzung des Diazobenzol-kaliums und -silbers spricht gegen Griess' Annahme des freien Diazobenzols, $C_6H_4N_2$.

Chemisches Verhalten, Umwandlungen der Diazobenzolverbindungen[1]).

Die Unbeständigkeit der Diazoverbindungen im Allgemeinen, welche sich aus der Explosivität ergiebt, lässt auf ein sehr labiles Gleichgewicht der Atome schliessen. Aber auch die chemischen Reactionen zeigen die Leichtigkeit des Zerfalls dieser Körper. Die Producte der Einwirkung chemischer Agentien sind häufig von besonderem Interesse, weil sie zur Aufklärung der Constitution der Diazokörper beitragen.

Durch Wasser[2]) werden alle Diazobenzolsäuresalze in der Kälte langsam, in der Wärme rapid zersetzt, unter Bildung von Phenol, Stickstoff und der betreffenden Säure, wie folgende Gleichung für schwefelsaures Diazobenzol erläutert:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix}\right\} NOSO_2OH + H_2O = C_6H_5(OH) + N_2 + SO_2(OH)_2.$$

[1]) Siehe namentlich Griess, Ann. Chem. Pharm. **137**, 66 ff.
[2]) Daselbst S. 67.

Digitized by Google

Wenn bei dieser Reaction Salpetersäure zugegen ist, so entstehen in Folge secundärer Wirkung Nitroderivate des Phenols, je nach der Stärke der Säure Mono-, Di-, auch Trinitrophenol. — Durch Eintragen von schwefelsaurem Diazobenzol in concentrirte Schwefelsäure bildet sich Phenoldisulfonsäure[1]), $C_6H_3OH\left\{\begin{matrix}SO_2OH\\SO_2OH\end{matrix}\right.$, während Stickstoff unter starkem Aufschäumen entweicht.

Alkohol[2]) wirkt reducirend auf Diazobenzolsalze ein, wird selbst zu Aldehyd oxydirt, während das Salz des Diazobenzols in Benzol, Stickstoff und Säure zerfällt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NOSO_2OH + C_2H_5OH = C_2H_4O + C_6H_6 + N_2 + SO_2(OH)_2.$$

Chlor-, Brom- und Jod-Substitutionsproducte des Benzols kann man auf ziemlich einfache Weise aus Diazobenzolsalzen erhalten.

Wird eine Lösung von schwefelsaurem Diazobenzol mit wässeriger Jodwasserstoffsäure[3]) erhitzt, so entsteht unter Abspaltung von Stickstoff und Schwefelsäure Monojodbenzol:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NOSO_2OH + HJ = C_6H_5J + N_2 + SO_2(OH)_2.$$

Chlor- oder Brom-Benzol[4]) entstehen beim Erhitzen der Platinchlorid-, resp. -bromid-Doppelsalze des Diazobenzol-chlorids, resp. -bromids, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NCl\right)_2 . PtCl_4$ und $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NBr\right)_2 . PtBr_4$, welche zweckmässig, um Explosion zu verhüten, mit ihrem zehnfachen Gewicht Soda gemengt werden. Auch durch Destillation des Diazobenzolperbromids (mit Soda) wird Brombenzol erhalten:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NBr . Br_2 = Br_2 + N_2 + C_6H_5Br.$$

Die bisher aufgeführten einfachen Umwandlungen der Diazobenzolsalze sprechen zu Gunsten der ihnen beigelegten Constitution. Ist in den Salzen Diazobenzol, $C_6H_4(N_2)''$, enthalten, so muss auffallen, dass bei allen Zersetzungen Körper mit dem Radical Phenyl entstehen. Nach Griess findet z. B. die Einwirkung von Jodwasserstoff auf schwefelsaures Diazobenzol in der Art statt, dass ersterer an die Stelle der 2 Stickstoffatome tritt nach der Gleichung:

$$C_6H_4(N_2) . H_2O_2SO_2 + HJ = C_6H_5J + N_2 + H_2O_2SO_2.$$

Entspräche diese Annahme den Thatsachen, so müsste durch Einwirkung von Jodmethyl Jodmethylbenzol (Jodtoluol) entstehen nach der Gleichung:

---

1) Kekulé, Zeitschr. Chem. 1866, 693. 2) Griess, Ann. Chem. Pharm. 137, 67. 3) Griess, daselbst 76. 4) Daselbst 89 ff.

Digitized by Google

$$C_6H_4(N_2) . H_2O_2SO_2 + CH_3J = C_6H_4(CH_3)J + N_2 + H_2O_2SO_2.$$

Dies ist jedoch — wie Kekulé gezeigt hat — nicht der Fall; durch glatte Reaction bildet sich Jodbenzol und Methylätherschwefelsäure und Stickstoff:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NOSO_2OH + CH_3J = C_6H_5J + SO_2\left\{\begin{matrix}OCH_3\\OH\end{matrix}\right. + N_2.$$

Die Einwirkung von Alkalien[1]) auf Diazobenzolsalze ist ziemlich complicirt. Durch Zusatz verdünnter Kalilauge entsteht unter Stickstoffentwicklung ein amorpher rothbrauner Körper von der Zusammensetzung $C_{24}H_{18}N_2O$, dessen Constitution nicht aufgeklärt ist; bei Anwendung alkoholischen Kalis bildet sich dieselbe Verbindung; gleichzeitig entstehen durch secundäre Reaction Aldehyd, Benzol und Diphenyl. Wässeriges Ammoniak erzeugt neben Diazoamidobenzol denselben Körper; durch concentrirte Ammoniakflüssigkeit wird ausser diesen Verbindungen eine in Prismen krystallisirende Substanz erhalten, welche die Zusammensetzung $C_{12}H_{13}N_5O$ besitzt und in hohem Grade explosiv ist.

Die Einwirkung von saurem schwefligsaurem Kali[2]) oder Natron auf salpetersaures Diazobenzol oder ein anderes Diazobenzolsalz ist von besonderem Interesse. Bringt man die Lösung von salpetersaurem Diazobenzol mit wenig saurem schwefligsaurem Kali zusammen, so erhält man gelbe Krystalle von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NSO_2OK$, welche nach folgender Gleichung entstehen:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NONO_2 + HSO_2OK = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NSO_2OK + HONO_2.$$

Bei Anwendung eines Ueberschusses des sauren schwefligsauren Kalis entsteht durch Zufuhr von 2 Atomen Wasserstoff ein in farblosen dünnen Schuppen mit 1 Mol. Wasser krystallisirendes Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\end{matrix}\right\} NSO_2OK$, nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} N(ONO_2) + 2(HSO_2OK) + H_2O = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\end{matrix}\right\} NSO_2OK + KONO_2 + SO_2(OH)_2.$$

Dasselbe Salz entsteht durch vorsichtige Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure aus dem ersteren Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NSO_2OK$, wie auch dieses durch Oxydation mit chromsaurem Kali aus der zweiten Verbindung, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\end{matrix}\right\} NSO_2OK$, gewonnen werden kann. Das erstere ist ziemlich unbe-

---

[1]) Griess, Ann. Chem. Pharm. **137**, 78 ff. [2]) Römer, Berl. chem. Ges. **4**, 784 und Fischer, daselbst **8**, 589.

Digitized by Google

ständig, liefert, mit Wasser gekocht, Kohlenwasserstoffe. Das andere Salz ist stabiler; es liefert beim Eindampfen mit Salzsäure salzsaures Amidoanilin (syn. Phenylhydrazin) (s. dieses).

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff [1]) auf Diazobenzolsalze ist nicht so glatt, wie man annehmen könnte. Analog der Reaction von Wasser sollte vorwiegend Phenylsulfhydrat entstehen, nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix}\right\} NONO_2 + H_2S = C_6H_5SH + N_2 + HONO_2.$$

Jedoch ist die Bildung dieses Körpers bei diesem Processe zweifelhaft; es entstehen dabei complicirtere Producte, wie z. B. eine zweibasische Säure [2]) von der empirischen Zusammensetzung $C_{14}H_{10}S_2O_4$; auch Anilin ist nachzuweisen.

Durch gegenseitige Einwirkung der Lösungen von gelbem Blutlaugensalz [3]) und salpetersaurem Diazobenzol wird ein sehr verwickelter Process eingeleitet. Das Endproduct desselben ist nach Beendigung der Stickstoffentwickelung eine hellgelbe Masse, welche neben Azobenzol und einem braunrothen Oel von unbekannter Zusammensetzung vorwiegend den Körper $C_{18}H_{14}N_2$ enthält. Zur Trennung dieser Substanzen wird die ausgepresste Masse mit kochendem Alkohol ausgezogen, aus welchem sich beim Erkalten gelbe Blättchen der letzten Verbindung ausscheiden; der Rückstand des Filtrats wird im Wasserdampfstrom destillirt: Azobenzol geht über, das Oel bleibt zurück.

Die Verbindung $C_{18}H_{14}N_2$ bildet sich aus drei Molecülen salpetersauren Diazobenzols unter dem Einfluss des reducirenden Blutlaugensalzes nach folgender Gleichung:

$$3 \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix}\right\} N(ONO_2) + H_2 = C_{18}H_{14}N_2 + 4N + 3HONO_2.$$

Der neue Körper, dem vielleicht die rationelle Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ (C_6H_4)''N \end{matrix}\right\} N$$

zukommt, ist auffallend beständig, bei hoher Temperatur flüchtig, in concentrirter Schwefelsäure unverändert löslich, bildet gelbe, bei 150° schmelzende Blättchen. — Das Azobenzol entsteht einfach nach folgender Gleichung:

$$2 \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix}\right\} NONO_2 + 2H = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2 + N_2 + 2HONO_2.$$

Diese Reaction weist auf den nahen Zusammenhang zwischen Diazo- und Azoverbindungen hin.

---

[1]) Griess, Ann. Chem. Pharm. 137, 74. [2]) Griess, Journ. pr. Chem. [2] 1, 102. [3]) Griess, Berl. chem. Ges. 9, 132.

Digitized by Google

Eine andere Entstehungsweise von Azokörpern aus salpetersaurem Diazobenzol ist oben S. 385 ausführlich mitgetheilt worden. Die daselbst beschriebenen „gemischten Azoverbindungen“ entstehen durch Einwirkung von Natriumnitroäthan, $C_2\left\{\begin{matrix}H_4\\Na\\NO_2\end{matrix}\right.$, und Homologen desselben auf Diazobenzolsalze.

Sehr bemerkenswerth ist die Einwirkung von kohlensaurem Baryt auf salpetersaures Diazobenzol[1]) in wässeriger Lösung; unter allmäliger Stickstoffentwicklung ist nach Verlauf von einigen Tagen die Zersetzung vollendet. Die ausgeschiedene rothbraune Masse, durch Salzsäure von kohlensaurem Baryt befreit, enthält zwei krystallinische Verbindungen, von denen die eine durch Lösen in kaltem Alkohol von der anderen getrennt wird; die erstere, welche, durch Lösen in Ammoniak und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt, in kleinen rhombischen Prismen krystallisirt, ist nach Griess Phenoldiazobenzol. Mit Annahme der den Diazobenzolverbindungen zukommenden Constitution hat man den Körper als Phenyläther des Diazobenzols, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NOC_6H_5$, zu betrachten und die Entstehung desselben ergiebt sich aus der folgenden Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NONO_2 + H_2O = N_2 + 2HONO_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NOC_6H_5.$$

Man darf wohl annehmen, dass das durch Zersetzung des salpetersauren Diazobenzols mit Wasser zuerst freiwerdende Phenol mit dem überschüssigen Diazobenzolsalz unter Ausscheidung von Salpetersäure (welche durch den kohlensauren Baryt neutralisirt wird) Phenoldiazobenzol bildet nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NONO_2 + C_6H_5OH = HNO_3 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NOC_6H_5.$$

Das Phenoldiazobenzol ist auch durch Einwirkung von salpetersaurem Diazobenzol auf wässeriges Phenolkalium[2]) dargestellt worden. Das Product dieser Reactionen ist zweifelsohne als Oxyazobenzol[3]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_5\end{matrix}\right\} N_2$, aufzufassen; es hat also eine ganz analoge Umlagerung, wie die des Diazoamidobenzols in Amidoazobenzol (s. unten und S. 376), stattgefunden; in der That ist die Beständigkeit des sogenannten Phenoldiazobenzols, welches zwischen 148 und 154° ohne wesentliche Zersetzung schmilzt und höher erhitzt ohne Verpuffung zerfällt, auffallend. Noch deutlicher spricht für jene Annahme die Fähigkeit des Körpers, ein Wasserstoffatom gegen Metalle umzutauschen.

---

[1]) Griess, Ann. Chem. Pharm. **137**, 84 und Berl. chem. Ges. **9**, 627.
[2]) Kekulé u. Hidegh, Berl. chem. Ges. **3**, 233. [3]) Vergl. dieses S. 378.

Digitized by Google

Phenoldidiazobenzol, $C_{18}H_{14}N_4O$, ist der zweite, in Alkohol sehr schwer lösliche Körper von Griess[1]) genannt worden, welcher neben dem sogen. Phenoldiazobenzol (Oxyazobenzol) entsteht. Die durch Alkohol nicht gelöste Masse (s. vor. S.) wird in verdünnter Kalilauge gelöst, durch Salzsäure abgeschieden und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das Phenoldidiazobenzol krystallisirt aus Alkohol in braungelben Blättchen oder Körnern, aus Aether in Nadeln; es schmilzt bei 131°. Die Bildung desselben wird durch die folgende Gleichung erläutert:

$$3 \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix}\right\} N(ONO_2) + H_2O = C_{18}H_{14}N_4O + N_2 + 3\,HONO_2.$$

Durch einen glatten Process entsteht der Körper beim Vermischen der Lösungen von salpetersaurem Diazobenzol und alkalischem Phenoldiazobenzol (Oxyazobenzol) nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{10}N_2O + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix}\right\} N(ONO_2) = C_{18}H_{14}N_4O + HNO_3.$$

Wendet man statt salpetersauren Diazobenzols das Salz des Diazotoluols, $\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ N \end{matrix}\right\} N(ONO_2)$, an, so entsteht nach Griess Phenoldiazobenzoldiazotoluol, $C_{19}H_{16}N_4O$.

Wie diese Verbindungen im Sinne der obigen Annahme, nach welcher das Phenoldiazobenzol von Griess Oxyazobenzol ist, aufzufassen sind, bleibt zunächst unentschieden.

Amide des Diazobenzols.

Das Amid des Diazobenzolhydrats, Azophenylammoniumamid,

$$\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix}\right\} N\right) NH_2,$$

ist bisher nicht gewonnen worden; die Einwirkung von Ammoniak auf ein Diazobenzolsalz ist sehr complicirt (s. S. 402). Dagegen sind Substitutionsproducte dieses hypothetischen Amids bekannt; am frühesten dargestellt ist das Diazoamidobenzol, welches als Anilid des Diazobenzols,

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix}\right.,$$

aufzufassen ist; hierher gehören noch das Diazobenzol-Dimethyl- und -Aethylamid.

Diazobenzoldimethylamid[2]), $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right.$, entsteht beim Zusammenbringen wässeriger Lösungen von Dimethylamin und salpetersaurem Diazobenzol nach der Gleichung:

---

1) Ann. Chem. Pharm. 137, 87; Berl. chem. Ges. 9, 627. 2) Baeyer u. Jaeger, Berl. chem. Ges. 8, 148.

Digitized by Google

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NONO_2 + 2 \left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\H\end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\H_2\end{matrix}\right\} NONO_2.$$

Das sich ausscheidende, aromatisch riechende, gelbe Oel wird mit Wasserdampf destillirt, über Chlorcalcium getrocknet; es ist in Wasser, sowie in Alkalien nicht, in Alkohol, Aether, auch in Säuren leicht löslich. Das Diazobenzoldimethylamid besitzt schwach basische Eigenschaften, seine Salze sind unbeständig; mit Wasser zerfallen sie leicht in Phenol, Stickstoff und Dimethylaminsalz der betreffenden Säure nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. . HCl + H_2O = C_6H_5OH + N_2 + \left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\H_2\end{matrix}\right\} NCl.$$

Nur das Pikrinsäure-Salz ist durch Vermischen der ätherischen Lösungen rein in gelben Nadeln erhalten worden.

Das Diazobenzoläthylamid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right.$, wie die vorige Verbindung mittelst wässerigen Aethylamins gewonnen, ist in seinem Verhalten dem Diazobenzoldimethylamid sehr ähnlich.

Diazoamidobenzol (Diazobenzolphenylamid), $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\right.$, wird aus heissem Alkohol in goldgelben Blättern, aus Benzol in glatten Prismen erhalten, ist in Wasser unlöslich, schmilzt bei 91° und erstarrt wieder bei 50°; beim Erhitzen verpufft es schwach.

Das Diazoamidobenzol bildet sich leicht, wenn eine Diazobenzolverbindung auf überschüssiges Anilin in wässeriger oder alkoholischer Lösung einwirkt, neben Anilinsalz. Die Reaction verläuft, ganz entsprechend der Bildung eines Anilids aus Säurechlorid und Anilin, nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NONO_2}_{\text{Salpetersaures Diazobenzol.}} + 2 \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\} NONO_2$$

Zur Darstellung [1]) des Diazoamidobenzols trägt man salpetersaures Diazobenzol (1 Mol.), in Wasser gelöst, in eine alkoholische Lösung von Anilin (2 Mol.) ein und giesst die gelbe Flüssigkeit in Wasser. Die ausgeschiedene krystallinisch erstarrende Masse wird zur Entfernung unzersetzten Anilins mit verdünnter Essigsäure, dann mit kaltem Alkohol gewaschen und mehrmals aus heissem Alkohol, besser aus Benzol, umkrystallisirt.

[1]) Vergl. Kekulé, Zeitschr. d. Chem. 1866, 691.

Digitized by Google

Nach der älteren Methode [1]) leitet man salpetrige Säure in eine gut abgekühlte Lösung von Anilin in dem zehnfachen Gewicht Alkohol ein. Ist fast alles Anilin verschwunden (man prüft, ob der Rückstand einer Probe krystallinisch erstarrt), so giesst man die röthlichbraune Lösung in Wasser und reinigt die sich ausscheidende Masse in der oben angegebenen Weise. Der Process wird durch folgende Gleichung versinnlicht:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N \atop \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + HNO_2 = 2\,H_2O + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right. .$$

Man darf das Einleiten von salpetriger Säure nicht zu lange fortsetzen und muss das Diazoamidobenzol sofort abscheiden, da es leicht in das isomere Amidoazobenzol (s. folg. S.) umgewandelt wird. Letzteres wird vorwiegend erhalten, wenn sich die alkoholische Anilinlösung bei der Reaction erwärmt.

Das Diazoamidobenzol besitzt nur sehr schwach basische Eigenschaften, eher ist es als Säure charakterisirt. — Mit Säuren kann direct keine Verbindung hergestellt werden, das Platindoppelsalz,

$$\left(\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right. .\, HCl\right)_2 .\, PtCl_4,$$

hat man jedoch durch Zusatz von salzsäurehaltigem Platinchlorid zu alkoholischem Diazoamidobenzol in röthlichen Prismen erhalten. — Durch Vermischen der alkoholischen Lösung von Diazoamidobenzol mit salpetersaurem Silber entsteht die Verbindung $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ Ag \end{matrix}\right.$, welche in gelbrothen Nadeln krystallisirt. Das Wasserstoffatom des Anilids ist also durch Metalle vertretbar.

Umwandlungen des Diazoamidobenzols [2]). Das Diazoamidobenzol wird durch geeignete Reactionen sehr leicht in Anilin und Diazobenzolsalz zerlegt. So erhält man durch vorsichtigen Zusatz von Bromwasserstoffsäure zu einer ätherischen Lösung des Diazoamidobenzols Diazobenzolbromid und bromwasserstoffsaures Anilin nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right. + 2\,HBr = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix}\right\} N\,Br + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N\,Br.$$

Ganz entsprechend wirkt Salzsäure. — Meistens geht die Zersetzung weiter, und es bilden sich Spaltungs- oder Substitutionsproducte. So bewirkt starke Salzsäure die Bildung von Phenol und Stickstoff neben salzsaurem Anilin. Die Einwirkung von Brom, durch welche Diazobenzolbromid und Tribromanilin entstehen, ist schon S. 399 beschrieben.

---

[1]) Griess, Ann. Chem. Pharm. **121**, 258. [2]) Griess, daselbst 262.

Digitized by Google

Salpetersäure, welche salpetrige Säure enthält, führt Diazoamidobenzol in salpetersaures Diazobenzol über; das zuerst neben diesem entstandene salpetersaure Anilin wird durch die salpetrige Säure gleichfalls in salpetersaures Diazobenzol übergeführt.

In alkoholischer Lösung mit Zink und Essigsäure [1]) behandelt, wird das Diazoamidobenzol zu Anilin und Amidoanilin oder Phenylhydrazin (siehe dieses weiter unten) reducirt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} N\, N \left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right. + 4\,H = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\\H\end{matrix}\right\} N.$$

Theoretisch interessant ist die oben schon erwähnte Umwandlung des Diazoamidobenzols in das isomere Amidoazobenzol [2]) (vergl. auch dieses S. 376). Sie erfolgt am vollständigsten, wenn Diazoamidobenzol in alkoholischer Lösung mit einer geringen Menge salzsauren Anilins einige Tage stehen gelassen wird. Die Bildung von Amidoazobenzol tritt auch ein, wenn ein Diazobenzolsalz mit Anilin oder einem Anilinsalze zusammentrifft und längere Zeit in Berührung bleibt. In welcher Weise das Anilin bei dieser molecularen Umlagerung wirkt, lässt sich bisher nicht mit Sicherheit feststellen. Baeyer [3]) vermuthet die vorübergehende Bildung von Nitrosoanilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_4NO\\H_2\end{matrix}\right\} N$, welches mit Anilin unter Austritt von Wasser Amidoazobenzol bildet.

Die Formeln der beiden Verbindungen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} N\, N \left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\right.}_{\text{Diazoamidobenzol}} \quad \text{und} \quad \underbrace{C_6H_5N_2C_6 \left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\right.}_{\text{Amidoazobenzol}}$$

geben nur der Idee Ausdruck, dass das Radical $N \left\{\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\right.$ (Anilid) in $C_6 \left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\right.$ (Amidophenyl) übergegangen ist. Nicht übersehen darf hierbei werden, dass auch der Atomcomplex (N_2) eine Veränderung erlitten hat, indem angenommen werden muss, dass seine Constitution in den Azoverbindungen eine andere ist, als in den Diazokörpern.

Diazobenzolmetamidobenzoesäure [4]),

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} N\, N \left\{\begin{matrix}C_6H_4COOH\\H\end{matrix}\right. ,$$

reiht sich dem Diazoamidobenzol direct an. Zur Darstellung derselben bringt man die wässerigen Lösungen von salpetersaurem Diazobenzol und von Meta-Amidobenzoesäure zusammen und reinigt den hellgelben krystallinischen Niederschlag durch Umkrystallisiren aus Aether. — Die

[1]) Fischer, Berl. chem. Ges. 9, 881. [2]) Vergl. besonders Kekulé, Zeitschr. Chem. 1866, 691. [3]) Baeyer u. Caro, Berl. chem. Ges. 7, 966. [4]) Griess, Ann. Chem. Pharm. 137, 62.

Diazobenzol-Amidobenzoesäure besitzt die Eigenschaften einer schwachen zweisäurigen Base; ihre salzsaure Verbindung bildet mit Platinchlorid das Doppelsalz:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} N\ N \left\{\begin{matrix}C_6H_4COOH\\H\end{matrix}\right. .\ 2HCl\ .\ PtCl_4,$$

welches in gelblich-weissen Blättchen krystallisirt.

Diazobenzol-Amidobenzoesäureäther,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} N\ N \left\{\begin{matrix}C_6H_4COOC_2H_5\\H\end{matrix}\right. ,$$

wird durch Einwirkung von Amidobenzoesäureäther auf salpetersaures Diazobenzol dargestellt, krystallisirt in hellgelben Blättchen und besitzt den Charakter einer schwachen zweisäurigen Base.

Ganz analog der Amidobenzoesäure verhält sich Amidotoluyl- und Amido-Anissäure.

Diazobenzol-Amidonaphtalin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} N\ N \left\{\begin{matrix}C_{10}H_7\\H\end{matrix}\right.$, durch Vermischen von wässerigem salpetersaurem Diazobenzol mit alkoholischem Naphtylamin (S. 368) und Zersetzen des erhaltenen violetten Niederschlags mit Ammoniak erhalten, krystallisirt in rubinrothen Säulen, ist in Alkohol und Aether leicht löslich.

Diazobenzolimid[1]), $C_6H_5N_3$, ist ein in Wasser nicht, in Alkohol und Aether ziemlich lösliches, gelbes Oel, welches mit Wasserdämpfen und im luftverdünnten Raum ohne Zersetzung überdestillirt.

Das Diazobenzolimid wird durch Behandeln von Diazobenzolperbromid (s. S. 399) mit wässerigem Ammoniak neben Bromammonium erhalten nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NBr\ .\ Br_2 + 4NH_3 = 3NH_4Br + C_6H_5N_3.$$

Eine interessante Bildungsweise des Körpers ist von Fischer[2]) aufgefunden worden: das weiter unten beschriebene Nitrosoamidoanilin (s. Amidoanilin) erleidet in wässeriger Lösung Zersetzung in Wasser und Diazobenzolimid:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\\NO\end{matrix}\right\} N = H_2O + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\(N_2)''\end{matrix}\right\} N.$$

Diese Entstehungsweise spricht für die in der Gleichung angewandte Constitutionsformel des Benzolimids; der Name desselben ist von Griess gewählt worden, weil er dasselbe für ein Imid hält, dem er die Formel:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_4N_2)''\\H\end{matrix}\right\} N$$

---

[1]) Griess, Ann. Chem. Pharm. 137, 65. [2]) Berl. chem. Ges. 8, 1009.

Digitized by Google

beilegt. Als Argument für diese Ansicht giebt er an, dass durch Zersetzung des Diazobenzolperbromids mit Aethylamin

Aethyldiazobenzolimid [1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4N_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N$, entstehe; jedoch ist diese Verbindung nicht genauer untersucht, auch ihre Zusammensetzung nicht festgestellt; vielleicht ist sie identisch mit dem S. 406 beschriebenen Diazobenzoläthylamid.

Das Diazobenzolimid ist durch eine für Diazoverbindungen bemerkenswerthe Beständigkeit ausgezeichnet; von Kalilauge, sowie von Salzsäure wird es nicht angegriffen. Nascirender Wasserstoff (durch Zink und Schwefelsäure in alkoholischer Lösung) führt dasselbe in Anilin und Ammoniak über nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ N_2 \end{matrix}\right\} N + 8H = 2NH_3 + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Substitutionsproducte des Diazobenzolimids sind weiter unten beschrieben.

Chlor-, Brom-, Jod-, Cyan-, Nitro-Substitutionsproducte [2]) der Diazobenzolverbindungen

entstehen auf ganz analoge Weise, wie die Diazobenzolverbindungen selbst, bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Chlor-, Brom- etc. Derivate des Anilins, resp. deren Salze. Das chemische Verhalten der entstehenden Verbindungen ist dem der Diazobenzolsalze etc. durchweg sehr ähnlich, die Darstellung der einzelnen Salze ganz entsprechend der Gewinnung der Diazobenzolsalze.

Salpetersaures Diazoparachlorbenzol [3]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ N \end{matrix}\right\} NONO_2$, durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf salpetersaures Parachloranilin (vergl. S. 138) erhalten, krystallisirt in weissen Blättchen; seine wässerige Lösung liefert beim Kochen neben Stickstoff Monochlorphenol, $C_6H_4Cl(OH)$; durch wässerige Jodwasserstoffsäure entsteht Jodchlorbenzol und Stickstoff nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ N \end{matrix}\right\} NONO_2 + HJ = C_6H_4JCl + N_2 + HONO_2.$$

Von anderen Salzen ist das Diazochlorbenzol-Platinchlorid,

$$\left(\left.\begin{matrix} C_6H_4Cl \\ N \end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4,$$

---

1) Griess, Ann. Chem. Pharm. 137, 66. 2) Vergl. Griess, Philos. Transact. III, 667 (1864), ferner Zeitschr. Chem. 1866, 201 u. 217; s. auch die Notiz Zeitschr. 1867, 536. Jahresber. 1866, 451. 3) Jahresber. 1866, 455.

Digitized by Google

beschrieben; es krystallisirt in gelben Nadeln. Beim Erhitzen (mit Soda) erhält man aus demselben Dichlorbenzol, $C_6H_4Cl_2$.

Ferner ist das Diazochlorbenzolperbromid, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\N\end{matrix}\right\} NBr . Br_2$, in gelben Prismen erhalten worden; beim Kochen mit Alkohol wird es zersetzt unter Bildung von Chlorbrombenzol, C_6H_4ClBr (Schmelzpunkt 65°), und Stickstoff [1]).

Salpetersaures Diazodichlorbenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_3Cl_2\\N\end{matrix}\right\} NONO_2$, ist aus salpetersaurem Dichloranilin (vergl. S. 141) dargestellt worden; es krystallisirt gut; sein Verhalten ist nicht näher untersucht.

Zeigen schon die Diazochlorbenzolsalze eine etwas grössere Beständigkeit, als die Diazobenzolsalze, so gilt dies in gleichem, wenn nicht verstärktem Maasse, von den Bromderivaten [2]). Salpetersaures Diazoparabrombenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\N\end{matrix}\right\} NONO_2$, durch Einleiten eines raschen Stroms salpetriger Säure in die wässerige Lösung von salpetersaurem Parabromanilin und durch Ausfällen mit Alkohol und Aether erhalten, krystallisirt in weissen Blättchen; es ist weit beständiger, als salpetersaures Diazobenzol, ist weniger explosiv, als dieses, auch in wässeriger Lösung ziemlich haltbar.

Salzsaures Diazoparabrombenzol-Platinchlorid,

$$\left(\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\N\end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4,$$

ist ein gelber, schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag, welcher beim Erhitzen mit Soda Bromchlorbenzol, C_6H_4BrCl, liefert. Dieses Bromchlorbenzol ist identisch mit dem aus Diazochlorbenzolperbromid erhaltenen Chlorbrombenzol (s. S. 411).

Diazoparabrombenzolbromid, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\N\end{matrix}\right\} NBr$, durch Einwirkung von Brom auf in Aether gelöstes Diazoamidobrombenzol (s. weiter unten) dargestellt, krystallisirt in weissen, explosiven Schuppen. Zusatz von Brom zu seiner wässerigen Lösung erzeugt das Perbromid,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\N\end{matrix}\right\} NBr . Br_2,$$

welches gelbe Prismen bildet. Durch kochenden Alkohol, sowie beim

---

1) Das freie Diazochlorbenzol, wahrscheinlich das Hydrat,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\N\end{matrix}\right\} NOH,$$

ist ein höchst explosiver Niederschlag, wegen seiner Unbeständigkeit nicht analysirbar.

2) Jahresber. d. Chem. 1866, 451 ff.

Digitized by Google

Erhitzen wird dasselbe unter Bildung von Paradibrombenzol (Schmelzpunkt 89°) zerlegt, welches identisch mit dem durch directe Einwirkung von Brom aus Benzol dargestellten ist [1]).

Schwefelsaures Diazoparabrombenzol, $\left.\begin{matrix} C_6H_4Br \\ N \end{matrix}\right\} NOSO_2OH$, bildet weisse Prismen und ist so beständig, dass es durch Verdunsten seiner wässerigen Lösung krystallisirt erhalten wird.

Durch Kochen mit Wasser werden die Diazoparabrombenzolsalze in Stickstoff, Parabromphenol und die betreffende Säure zerlegt, z. B.:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4Br \\ N \end{matrix}\right\} NONO_2 + H_2O = N_2 + C_6H_4BrOH + HONO_2.$$

Alkohol wird in der Wärme zu Aldehyd oxydirt, während das betreffende Salz in Stickstoff, Brombenzol und Säure zerfällt, z. B.:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4Br \\ N \end{matrix}\right\} NOSO_2OH + C_2H_5OH = C_2H_4O + N_2 + C_6H_5Br + SO_2(OH)_2.$$

Wässerige Jodwasserstoffsäure bewirkt die Bildung von Jodbrombenzol, C_6H_4JBr (Schmelzpunkt 90°), neben Stickstoff und der betr. Säure.

Auch die Kalium- und Silber-Verbindung des Diazobrombenzols sind erhalten worden; aus ersterer wird durch verdünnte Essigsäure das freie Diazobrombenzol (wahrscheinlich das Hydrat, $\left.\begin{matrix} C_6H_4Br \\ N \end{matrix}\right\} NOH$) in gelben, äusserst zersetzbaren, explosiven Nadeln ausgeschieden; es kann nicht analysirt werden.

Dibromderivate: Salpetersaures Diazodibrombenzol,

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3Br_2 \\ N \end{matrix}\right\} NONO_2,$$

aus salpetersaurem Dibromanilin (α-Dibromanilin, s. dies Lehrb. III, 1, S. 145) durch salpetrige Säure gewonnen, bildet ziemlich beständige weisse Prismen, kann sogar aus Wasser und Alkohol ohne Zersetzung umkrystallisirt werden. Durch Kochen mit Wasser entsteht merkwürdigerweise Dibrombenzol statt Dibromphenol [2]). — Diazodibrombenzolperbromid, $\left.\begin{matrix} C_6H_3Br_2 \\ N \end{matrix}\right\} NBr \,.\, Br_2$, in langen Nadeln krystallisirend, liefert beim Kochen mit Alkohol Tribrombenzol, $C_6H_3Br_3$.

---

[1]) Aus salpetersaurem Metabromanilin (s. dies Lehrb. III, 1, 144) ist auf bekanntem Wege Diazometabrombenzolperbromid, dem obigen isomer, dargestellt; dasselbe liefert beim Erhitzen mit Alkohol flüssiges Metadibrombenzol (Wurster u. Grubenmann, Berl. chem. Ges. 7, 419).

[2]) Wroblevsky, Berl. chem. Ges. 7, 1061.

Digitized by Google

Jodderivate: Salpetersaures Diazojodbenzol,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4J\\N\end{matrix}\right\} NONO_2,$$

aus salpetersaurem Monojodanilin (s. S. 151) dargestellt, bildet weisse Prismen (oder Nadeln); es wird, wie auch das schwefelsaure Salz,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4J\\N\end{matrix}\right\} NOSO_2OH,$$

durch kochendes Wasser unter Bildung von Stickstoff und Jodphenol zersetzt. Das Platinchloriddoppelsalz, sowie Diazojodbenzolperbromid, sind krystallinische Verbindungen, welche sich den entsprechenden Chlor- und Brom-Derivaten genau analog verhalten.

Cyanderivate: Salpetersaures Diazocyanbenzol[1]),

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4CN\\N\end{matrix}\right\} NONO_2,$$

ist durch Einleiten salpetriger Säure in eine, viel Salpetersäure enthalhaltende Lösung von salpetersaurem Cyananilin in sehr explosiven Prismen erhalten worden, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. — Wässerige Jodwasserstoffsäure bewirkt die Bildung von Jodbenzonitril, C_6H_4JCN. — Monochlorbenzonitril, C_6H_4ClCN [2]), entsteht beim Erhitzen des salzsauren Diazocyanbenzol-Platinchlorids,

$$\left(\left.\begin{matrix}C_6H_4CN\\N\end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4.$$

Durch Kochen der wässerigen Lösung von schwefelsaurem Diazocyanbenzol entsteht Metacyanphenol (Oxybenzoesäurenitril), $C_6H_4(OH)CN$ (Schmelzpunkt 82°).

Nitroderivate: Ausgehend von den beiden isomeren Nitroanilinen, dem Meta- und Para-Nitroanilin (s. dies Lehrb. III, 1, 153) hat Griess[3]) zwei Reihen von einander isomerer Diazonitrobenzolverbindungen dargestellt, deren chemisches Verhalten bei Zersetzungen besonderes Interesse beansprucht.

Die aus dem Metanitroanilin gewonnenen Körper sollen einfach als Diazonitrobenzolverbindungen aufgeführt werden (Griess nennt dieselben β-Diazonitrobenzolverbindungen).

Diazonitrobenzolsalze: Salpetersaures Diazonitrobenzol,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\N\end{matrix}\right\} NONO_2,$$

aus salpetersaurem Nitroanilin (genau wie salpetersaures Diazobenzol) dargestellt, bildet weisse lange Nadeln, welche durch Kochen mit Wasser

---

[1]) Griess, Berl. chem. Ges. 2, 369 und 8, 859. [2]) Ob dies derselbe Körper ist, welcher durch Einwirkung von PCl_5 auf Salicylsäurenitril, C_6H_4OHCN, entsteht, ist sehr fraglich. [3]) Jahresber. d. Chem. 1866, 456.

Digitized by Google

unter partieller Verharzung zersetzt werden. Aus der Lösung wird durch Aether Metanitrophenol [1]), $C_6H_4(NO_2)OH$, gewonnen. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff erhält man dasselbe Jodnitrobenzol, $C_6H_4JNO_2$ (Schmelzpunkt 171,5⁰), welches aus Jodbenzol durch Salpetersäure dargestellt ist. — Das salzsaure Diazonitrobenzol-Platinchlorid,

$$\left(\left.\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\N\end{matrix}\right\}NCl\right)_2 . PtCl_4,$$

in schwer löslichen, gelben Nadeln krystallisirend, liefert beim Erhitzen Chlornitrobenzol (vom Schmelzpunkt 83⁰). — Das Perbromid,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\N\end{matrix}\right\}NBr . Br_2,$$

welches orangerothe Prismen bildet, wird durch siedenden Alkohol unter Bildung von Bromnitrobenzol, $C_6H_4Br(NO_2)$ (Schmelzpunkt 125⁰), zersetzt; dieses ist identisch mit dem durch Salpetersäure aus Brombenzol erhaltenen Product.

Salpetersaures Diazoparanitrobenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\N\end{matrix}\right\}NONO_2$, krystallisirt in Säulen, wird durch wässerige Jodwasserstoffsäure zersetzt unter Bildung von Parajodnitrobenzol, $C_6H_4J(NO_2)$ (Schmelzpunkt 34⁰).

Das Platinchloriddoppelsalz des Diazoparanitrobenzols liefert, mit Soda erhitzt, Parachlornitrobenzol, $C_6H_4ClNO_2$ (Schmelzpunkt 146⁰). — Das Diazoparanitrobenzolperbromid, $\left.\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\N\end{matrix}\right\}NBr . Br_2$, in orangegelben Prismen krystallisirend, wird durch kochenden Alkohol unter Bildung von Parabromnitrobenzol (Schmelzpunkt 56⁰) zerlegt.

In Folge der ziemlich glatt verlaufenden Zersetzungen, welche die Substitutionsderivate der Diazobenzolsalze erleiden, ist man im Stande, eine Reihe von Abkömmlingen des Benzols zu erhalten, welche wiederum den Ausgangspunkt zur Darstellung neuer Körper bilden. So gelingt es leicht, aus den Para-Chlor-, Brom-, Jod-, Nitro-benzolen durch Reduction die entsprechenden Para-, Chlor-, Brom-, Jod-Aniline zu gewinnen u. s. f.

Substitutionsproducte des Diazoamidobenzols.

In den durch Eintritt von Atomen oder Atomgruppen in das Diazoamidobenzol entstehenden Derivaten desselben finden sich die wesentlichen Eigenschaften des letzteren (vergl. S. 406) wieder. Das chemische Verhalten, sowie die Bildungsweisen der Abkömmlinge, entsprechen auf das genaueste

[1]) Fittig u. Bantlin, Berl. chem. Ges. 7, 179.

Digitized by Google

den Reactionen des Diazoamidobenzols. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die alkoholische Lösung substituirter Aniline erhält man Körper, welche dasselbe Radical, z. B. $(C_6H_4Cl)'$, $(C_6H_4Br)'$ zweimal enthalten.

Die andere Methode, welche auf Vereinigung eines substituirten Anilins mit einer Diazobenzolverbindung beruht, gestattet die Darstellung der „gemischten Diazoamidoverbindungen“.

Das Diazoamidobenzol zeigt (S. 407) schwach saure und noch schwächere basische Eigenschaften. Die ersteren treten schärfer bei den Substitutionsproducten hervor, während ihre Fähigkeit, schwach basisch zu wirken, abgeschwächt wird. Dass der Eintritt der electronegativen Elemente Cl, Br, J und des Radicals (NO_2) den sauren Charakter verstärkt, ist nicht auffallend.

Diazoamidochlorbenzol [1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\N\end{matrix}\right\}N\;N\left\{\begin{matrix}C_6H_4Cl\\H\end{matrix}\right.$, bildet gelbe, bei 124,5° schmelzende Blättchen; es entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die alkoholische Lösung von Parachloranilin.

Diazoamidodichlorbenzol [2]), $\left.\begin{matrix}C_6H_3Cl_2\\N\end{matrix}\right\}N\;N\left\{\begin{matrix}C_6H_3Cl_2\\H\end{matrix}\right.$, scheidet sich in haarfeinen, gelben Nadeln aus, wenn salpetrige Säure in die alkoholische Lösung von Dichloranilin (s. S. 141) geleitet wird; es ist in Wasser gar nicht, in Alkohol und in Aether schwer löslich, schmilzt bei 126,5°. Als Säure löst sich dasselbe in alkoholischer Kalilauge und wird durch Zusatz von andern Säuren unverändert abgeschieden.

Diazoamidobrombenzol [3]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\N\end{matrix}\right\}N\;N\left\{\begin{matrix}C_6H_4Br\\H\end{matrix}\right.$, krystallisirt in gelbrothen, glänzenden Blättchen oder Nadeln, welche bei 145° schmelzen; es entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf in Alkohol gelöstes Parabromanilin, sowie durch Zusammenbringen von salpetersaurem Diazobrombenzol und Monobromanilin. — Als schwache Base vermag es mit Salzsäure und Platinchlorid ein Doppelsalz zu bilden:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\N\end{matrix}\right\}N\;N\left\{\begin{matrix}C_6H_4Br\\H\end{matrix}\right. .\ 2\,HCl\ .\ PtCl_4,$$

welches in gelben Nadeln krystallisirt.

Diazoamidodibrombenzol [4]), $\left.\begin{matrix}C_6H_3Br_2\\N\end{matrix}\right\}N\;N\left\{\begin{matrix}C_6H_3Br_2\\H\end{matrix}\right.$, aus Dibromanilin (s. S. 145) entstehend, bildet goldgelbe Nadeln; es besitzt deutlich saure Eigenschaften.

---

[1]) Griess, Ann. Chem. Pharm. 121, 271. [2]) Griess, daselbst 275.
[3]) Griess, daselbst 269. [4]) Griess, daselbst 276.

Digitized by Google

Diazoamidonitrobenzol [1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\N\end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\H\end{matrix}\right.$, durch Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung von Meta-Nitroanilin erhalten, bildet, aus viel Alkohol krystallisirt, gelbe, bei 224,5° schmelzende Nadeln. Das isomere Diazoamidoparanitrobenzol, in gleicher Weise aus Paranitroanilin dargestellt, krystallisirt in rothen Prismen, schmilzt bei 195,5°. Durch Einwirkung von Brom entsteht neben Tribromnitroanilin das S. 414 beschriebene Diazoparanitrobenzolperbromid, $\left.\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\N\end{matrix}\right\} NBr\,.\,Br_2$.

Gemischte Diazoamidoverbindungen.

Da Diazoamidoverbindungen sich durch Einwirkung von Anilin und seinen Derivaten auf Diazobenzolsalze und deren Abkömmlinge sehr leicht bilden, so kann es nicht schwer fallen, eine grosse Zahl gemischter Verbindungen darzustellen, welche zugleich interessante Isomerieverhältnisse erwarten lassen. Bisher sind nur wenige Körper dieser Classe dargestellt worden.

Diazóbenzol-amidobrombenzol [2]), $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix}C_6H_4Br\\H\end{matrix}\right.$, durch Einwirkung von Parabromanilin auf salpetersaures Diazobenzol gewonnen, bildet gelbe Blättchen oder Nadeln. — Die Entstehung wird durch die folgende Gleichung versinnlicht:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} NONO_2 + 2\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\H_2\end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix}C_6H_4Br\\H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\H_3\end{matrix}\right\} NONO_2.$$

Das mit obiger Verbindung gleich zusammengesetzte Diazobrombenzolamidobenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\N\end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right.$, welches durch die Einwirkung von Anilin auf salpetersaures Diazobrombenzol erhalten wird, ist nach Griess [3]) merkwürdigerweise nicht isomer mit Diazobenzolamidobrombenzol, sondern identisch, wie sich aus physikalischem und chemischem Verhalten ergiebt. — Ob man in diesem Falle eine Umlagerung im Molecül annehmen darf, muss unerörtert bleiben, ebenso die Frage, ob die Constitution der Diazoverbindungen im Allgemeinen nach Erkenntniss dieser Thatsache anders aufgefasst werden muss.

Andere gemischte Diazoamidoverbindungen werden weiter unten beschrieben werden.

---

[1]) Griess, Ann. Chem. Pharm. 121, 271. [2]) Griess, daselbst 137, 60. [3]) Berl. chem. Ges. 7, 1619.

Digitized by Google

Substitutionsproducte des Diazobenzolimids[1])

entstehen durch Behandlung der oben beschriebenen Perbromide substituirter Diazobenzole mit wässerigem Ammoniak. Das Diazochlorbenzolimid, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\(N_2)''\end{matrix}\right\}N$, aus Diazochlorbenzolperbromid (S. 411) erhalten, bildet leicht schmelzbare Krystalle. — Diazobrombenzolimid, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\(N_2)\end{matrix}\right\}N$, ist in reinem Zustande eine bei 20° schmelzende, mit Wasserdämpfen flüchtige Krystallmasse. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) wird dasselbe nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\(N_2)\end{matrix}\right\}N + 8H = \left.\begin{matrix}C_6H_4Br\\H_2\end{matrix}\right\}N + 2NH_3$$

in Monobromanilin (vergl. S. 144) und Ammoniak umgewandelt.

Als Diazoäthylbrombenzolimid, $C_6H_3(C_2H_5)BrN_3$, hat Griess einen Körper beschrieben, welcher durch Einwirkung von Aethylamin auf Diazobrombenzolperbromid entsteht; jedoch ist seine Zusammensetzung höchst zweifelhaft (vergl. Diazoäthylbenzolimid S. 410). — Das Gleiche gilt von dem bei Anwendung von Anilin sich bildenden Phenyldiazobrombenzolimid, welchem nach Griess die Zusammensetzung $C_6H_3(C_6H_5)BrN_3$ zukommt.

Diazojodbenzolimid, $\left.\begin{matrix}C_6H_4J\\(N_2)\end{matrix}\right\}N$, bildet gelblich-weisse, mit Wasserdämpfen flüchtige Krystalle.

Diazocyanbenzolimid, $\left.\begin{matrix}C_6H_4CN\\(N_2)\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt aus Alkohol in gelben, bei 57° schmelzenden Nadeln, ist in Wasser, wie alle hierhergehörenden Imide, unlöslich.

Diazonitrobenzolimid, $\left.\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\(N_2)\end{matrix}\right\}N$, wird in gelben, bei 71° schmelzenden, in heissem Alkohol und Aether leicht löslichen Platten erhalten; das isomere Diazoparanitrobenzolimid krystallisirt in orangerothen, bei 52° schmelzenden Nadeln.

Verbindungen und Derivate der Diazophenole.

In gleicher Weise, wie aus Salzen des Anilins, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N$, durch Einwirkung salpetriger Säure Salze des Diazobenzols entstehen, wird salz-

[1]) Jahresber. d. Chem. 1866, 452 ff.

Digitized by Google

saures Oxyanilin oder Amidophenol, $\left.\begin{matrix}C_6H_4OH\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, in salzsaures Diazophenol, $\left.\begin{matrix}C_6H_4OH\\N\end{matrix}\right\}NCl$, umgewandelt. Da nun mehrere, mindestens drei isomere Amidophenole existiren (von denen zwei dargestellt sind), so müssen auch ebensoviel Reihen isomerer Diazophenolverbindungen bestehen. — Bisher sind Verbindungen zweier Diazophenole erhalten worden.

Während die freien Diazophenole für sich nicht zu bestehen scheinen, ist es möglich, Substitutionsproducte derselben in freiem Zustande darzustellen; einige derselben, das Diazonitro-, das Diazodinitro- und das Diazonitrochlor-phenol, waren die zuerst bekannt gewordenen Repräsentanten der Diazokörper.

Diazophenole.

Die beiden isomeren Amidophenole (s. dies Lehrb. III, 1, S. 166), welche zur Gewinnung der Diazophenolsalze dienen, werden durch Reduction der beiden Nitrophenole gewonnen; dem nicht mit Wasserdämpfen flüchtigen entspricht das Amidophenol (Paraverbindung), dem flüchtigen das Iso- oder Ortho-Amidophenol. Zur Darstellung [1]) der salzsauren Diazophenole wird das betreffende salzsaure Amidophenol mit absolutem Alkohol, welcher mit salpetriger Säure gesättigt ist, übergossen; aus der anfangs indigblauen, dann braunen Lösung wird durch Aether das betreffende salzsaure Diazophenol ausgeschieden. Die Bildung desselben erfolgt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4OH\\H_3\end{matrix}\right\}NCl + HONO = 2H_2O + \left.\begin{matrix}C_6H_4OH\\N\end{matrix}\right\}NCl.$$

Salpetersaures Paradiazophenol entsteht auch durch Einleiten von salpetriger Säure in eine gut abgekühlte ätherische Phenollösung [2]); gleichzeitig bilden sich beträchtliche Mengen der beiden Nitrophenole [3]). — Dasselbe Salz erhält man durch Einwirkung salpetriger Säure auf in Aether gelöstes Nitrosophenol [4]); die Hauptreaction erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_4(NO)OH + 3HONO = H_2O + HONO_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_4OH\\N\end{matrix}\right\}NONO_2.$$

Salzsaures Paradiazophenol krystallisirt in farblosen Rhomboëdern, welche Krystallwasser enthalten, dieses aber schnell an der Luft

1) Schmitt u. Cook, Jahresber. d. Chem. 1868, 741. 2) Weselsky, Berl. chem. Ges. 8, 98 und 9, 1159. 3) Die Entstehung der letzteren findet ihre Erklärung darin, dass Salpetersäure erzeugt wird, welche auf Phenol einwirkt. 4) Jaeger, Berl. chem. Ges. 8, 895.

Digitized by Google

verlieren; es ist in Alkohol leichter löslich, als das isomere salzsaure Orthodiazophenol, welches lange Nadeln bildet.

Beide Verbindungen erleiden analoge Zersetzungen, jedoch resultiren isomere Producte. Durch Jodwasserstoffsäure entstehen die entsprechenden Jodphenole; durch Salzsäure, oder besser durch Erhitzen der Platinchloriddoppelsalze, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_4OH\\N\end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4$, werden Chlorphenole erhalten, und zwar aus der Orthoverbindung das Orthochlorphenol Dubois' (Siedepunkt 218°), aus der andern das Parachlorphenol vom Siedepunkt 180°. Die salzsauren Diazophenole sind sehr unbeständig; sie können schon im Wasserbade verpuffen. Durch Kochen in schwefelsaurer Lösung zerfällt das Paradiazophenol wesentlich in Hydrochinon und Stickstoff:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4OH\\N\end{matrix}\right\} NOSO_2OH + H_2O = C_6H_4(OH)_2 + N_2 + SO_2O_2H_2.$$

Eine Isolirung der Diazophenole, welchen nach Analogie ihrer weiter unten beschriebenen Derivate die Formel $C_6H_4ON_2$ zukommen würde, ist nicht möglich gewesen.

Substitutionsproducte des Diazophenols.

Die hier abzuhandelnden Verbindungen entstehen aus Derivaten des Phenols, welche ausser Amid Chlor oder das Radical NO_2 enthalten, durch die Einwirkung von salpetriger Säure.

Diazodichlorphenol[1]), $C_6(OH)Cl_2H(N_2)''$, wird als gelbbraunes Pulver erhalten, wenn in die wässerige oder alkoholische Lösung von salzsaurem Amidodichlorphenol, $\left.\begin{matrix}C_6H_2Cl_2OH\\H_3\end{matrix}\right\} NCl$, salpetrige Säure eingeleitet wird.

Das Diazodichlorphenol kann, wie die anderen Chlor- und Nitro-Derivate des Diazophenols, in freiem Zustande bestehen. Man darf dasselbe wohl am einfachsten als Dichlorphenol, $C_6H_3Cl_2OH$, auffassen, in welchem zwei Wasserstoffatome durch das zweiwerthige, den Diazokörpern eigenthümliche Doppelatom $(N_2)''$ ersetzt sind. Ob eines dieser Wasserstoffatome das des Hydroxyls ist, bleibt noch unentschieden. Die Chlor- und Nitro-Derivate des Diazophenols besitzen nicht mehr die Fähigkeit, als schwache Basen Salze zu bilden.

Diazonitrophenol[2]), $C_6(OH)(NO_2)H_2(N_2)$, wird durch Einleiten von salpetriger Säure in die ätherische Lösung von Amidonitrophenol

---

[1]) Schmitt u. Glutz, Berl. chem. Ges. 2, 51. [2]) Griess, Ann. Chem. Pharm. 106, 123 und 113, 211.

Digitized by Google

(s. dies Lehrb. I, 430), $C_6H_3NH_2(NO_2)OH$, erhalten, bildet gelbbraune Krystallkörner; aus Wasser, mit dem es sich partiell zersetzt, krystallisirt es in kleinen gelben Säulen. In kalter Salz-, sowie Schwefel-säure ist es ohne Zersetzung löslich. — Durch längeres Erwärmen seiner wässerigen oder alkoholischen Lösung wird das Diazonitrophenol unter Stickstoffentwicklung zerlegt, jedoch nicht in glatter Weise. In trocknem Zustande ist dasselbe höchst explosiv.

Diazodinitrophenol [1]), $C_6(OH)(NO_2)_2H(N_2)$, wird durch Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung von Amidodinitrophenol, $C_6H_2NH_2(NO_2)_2OH$, in glänzenden Krystallen erhalten, welche, umkrystallisirt, in messinggelbe Blättchen übergehen. In Alkohol und Aether ist es schwer löslich; von Mineralsäuren wird es ohne Zersetzung gelöst, überhaupt zeigt es einen ziemlich hohen Grad von Beständigkeit, nur im trocknen Zustande ist es sehr explosiv.

Durch längeres Kochen mit Wasser wird das Diazodinitrophenol in nicht genau erforschter Weise zersetzt; beim Erhitzen seiner alkoholischen Lösung mit kohlensaurem Kali bildet sich Dinitrophenol neben Stickstoff und Aldehyd nach der Gleichung:

$$C_6(OH)(NO_2)_2H(N_2) + C_2H_5OH = \underbrace{C_6H_3(NO_2)_2OH}_{\text{Dinitrophenol.}} + N_2 + C_2H_4O$$

Das Dinitrophenol zersetzt sodann das kohlensaure Kali unter Bildung seines Kaliumsalzes. — Durch Jodwasserstoff entsteht aus Diazodinitrophenol Joddinitrophenol, $C_6H_2J(NO_2)_2OH$, neben Stickstoff.

Diazochlornitrophenol [2]), $C_6(OH)ClNO_2H(N_2)$, durch Einwirkung salpetriger Säure auf Amidochlornitrophenol,

$$C_6H_2Cl(NH_2)(NO_2)OH,$$

in alkoholischer Lösung erhalten, krystallisirt aus Alkohol in braunrothen Säulen, aus Aether in Nadeln, aus Wasser in grüngelben Blättchen; in starken Säuren ist es unverändert löslich, beim Erwärmen für sich beständiger, als die anderen Diazophenolderivate. Das Diazochlornitrophenol wird durch Erhitzen seiner alkalischen Lösung mit Alkohol unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Chlornitrophenol, $C_6H_3Cl(NO_2)OH$, zersetzt.

Als Derivate der Diazophenole, und zwar als Salze ihrer Sulfonsäuren, können die durch Kochen der Lösungen von salzsaurem Paradiazophenol resp. Orthodiazophenol mit saurem schwefligsaurem Kali [3]) entstehenden Salze, $\left.\begin{matrix}C_6H_4OH\\N\end{matrix}\right\}NSO_2OK$, betrachtet werden.

---

[1]) Griess, Ann. Chem. Pharm. 113, 205. [2]) Griess, daselbst S. 215.
[3]) Schmitt u. Glutz, Berl. chem. Ges. 2, 51.

Digitized by Google

Das paradiazophenolsulfonsaure Kali krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser in goldgelben Schüppchen, das orthodiazophenolsulfonsaure Salz ohne Wasser in hellgelben Nadeln.

Diazoanisolverbindungen und Derivate.

Von den Amidoanisolen (s. S. 169 ff.), sowie deren Abkömmlingen, können zahlreiche Diazoverbindungen abgeleitet werden; untersucht sind nur wenige derselben.

Salpetersaures Diazoanisol[1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4(OCH_3)\\N\end{matrix}\right\} N(ONO_2)$, welches als methylirter Abkömmling des salpetersauren Paradiazophenols aufzufassen ist, wird, wie dieses, durch Einwirkung salpetriger Säure auf mit wenig Wasser angerührtes salpetersaures Paranisidin,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4(OCH_3)\\H_3\end{matrix}\right\} N(ONO_2),$$

erhalten; das Reactionsproduct wird nach dem Auspressen mit Aether-Alkohol ausgewaschen; es krystallisirt in farblosen, breiten Nadeln. Das schwefelsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_4(OCH_3)\\N\end{matrix}\right\} NOSO_2OH$, ist dem salpetersauren sehr ähnlich. Durch Erhitzen mit Wasser bildet sich Hydrochinon, $C_6H_4(OH)_2$, nicht der Methyläther desselben, $C_6H_4(OCH_3)(OH)$.

Salpetersaures Diazonitranisol[2]),

$$\left.\begin{matrix}C_6H_3NO_2(OCH_3)\\N\end{matrix}\right\} N(ONO_2),$$

wird in weissen Plättchen erhalten, wenn die mit salpetriger Säure behandelte alkoholische Lösung von salpetersaurem Nitranisidin (vergl. S. 170) mit Aether versetzt wird.

Diazonitranisolperbromid, $\left.\begin{matrix}C_6H_3NO_2(OCH_3)\\N\end{matrix}\right\} NBr.Br_2$, krystallisirt in kleinen gelben Tafeln. Die wässerigen Lösungen der Diazonitranisolsalze werden durch Kochen nur schwer, auch nicht glatt, zersetzt; das Perbromid liefert beim Erhitzen mit Alkohol Nitrobromanisol,

$$C_6H_3BrNO_2(OCH_3).$$

Das in orangerothen Prismen aus heissem Wasser krystallisirende Platinchloriddoppelsalz, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_3NO_2(OCH_3)\\N\end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4$, zerfällt, mit Soda

[1]) Salkowsky, Berl. chem. Ges. 7, 1009. [2]) Griess, Proc. Royal Soc. 3, 716; Jahresber. d. Chem. 1866, 459.

Digitized by Google

erhitzt, unter Bildung von Chlornitranisol. — Diazonitranisolimid,

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3NO_2(OCH_3) \\ (N_2) \end{matrix}\right\} N,$$

aus dem Perbromid (s. oben) durch wässeriges Ammoniak entstehend, bildet blassgelbe, nach Bittermandelöl riechende Nadeln.

Diazoamidonitranisol[1]),

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)OCH_3 \\ N \end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)OCH_3 \\ H \end{matrix}\right.,$$

wird direct durch Einleiten salpetriger Säure in die alkoholische Lösung von Nitranisidin in kleinen gelben Krystallen erhalten, welche in Wasser nicht, in Alkohol und Aether nur schwer löslich, übrigens ziemlich beständig sind. Durch Kochen mit starker Salzsäure entsteht neben salzsaurem Nitranisidin wahrscheinlich Nitrooxyanisol,

$$C_6H_3(NO_2)OH(OCH_3).$$

Diazotoluolverbindungen.

Wie die Diazobenzolverbindungen von dem Anilin, resp. seinen Salzen abgeleitet werden, so die Diazotoluolderivate von dem homologen Toluidin, $\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, oder seinen Salzen. Dieses existirt nun in drei isomeren Modificationen (vergl. dies Lehrb. III, 1, S. 214, 218 und 229); demzufolge sind mindestens drei Reihen isomerer Diazotoluolverbindungen als existenzfähig anzunehmen. Die bisherigen Angaben beziehen sich nur auf die aus dem Paratoluidin gewonnenen Diazokörper.

Salpetersaures Diazotoluol, $\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ N \end{matrix}\right\} N(ONO_2)$, durch Einwirkung salpetriger Säure auf kalte wässerige Lösung von salpetersaurem Toluidin[2]) dargestellt, wird durch Zusatz von Alkohol und Aether in weissen Nadeln ausgeschieden. — Schwefelsaures Diazotoluol,

$$\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ N \end{matrix}\right\} NOSO_2OH,$$

---

1) Griess, Ann. Chem. Pharm. 121, 278.

2) Griess, Jahresber. d. Chem. 1866, 458. Wird das isomere salpetersaure Methylanilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NONO_2$, der Einwirkung salpetriger Säure ausgesetzt, so wird ein Theil desselben unter Bildung von Methylalkohol, Wasser und salpetersaurem Diazobenzol zerlegt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} NONO_2 + HONO = CH_3OH + H_2O + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ N \end{matrix}\right\} N(ONO_2).$$

bildet glänzende Nadeln oder Prismen. Beide Salze zerfallen beim Kochen mit Wasser in Stickstoff, Parakresol, $C_6H_4(CH_3)OH$ (Siedepunkt 198°, Schmelzpunkt 36° [1]), und die betreffende Säure. — Das Platinchlorid-Doppelsalz, $\left(\left.\begin{matrix}C_7H_7\\N\end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4$, in gelben, kleinen Prismen krystallisirend, wird beim Erhitzen mit Soda unter Bildung von Monochlortoluol, $C_6H_4ClCH_3$, zerlegt.

Die von dem Ortho- und Meta-toluidin sich ableitenden Diazoverbindungen sind nicht genau untersucht, nur vorübergehend dargestellt worden, um durch Zersetzung ihrer Salze mit Wasser Ortho- und Meta-Kresol zu gewinnen.

Diazoamidotoluol [2], $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\N\end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right.$, ist, wie das Diazoamidobenzol, durch Einleiten salpetriger Säure in alkoholische, mit Aether versetzte Paratoluidinlösung erhalten worden; es krystallisirt in gelben Nadeln, zeigt noch schwach basische Eigenschaften, da das Doppelsalz, $\left(\left.\begin{matrix}C_7H_7\\N\end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right.\right) 2\,HCl . PtCl_4$, welches gelbe Blättchen bildet, leicht zu gewinnen ist. — Mit Salzsäure erwärmt, zerfällt das Diazoamidotoluol in Parakresol, Toluidin und Stickstoff. — Während das in allen Reactionen sonst dem Diazoamidotoluol entsprechende Diazoamidobenzol leicht in das isomere Amidoazobenzol umgewandelt wird (s. S. 408), ist eine analoge Umlagerung des Diazoamidotoluols nicht [3]) beobachtet worden.

Das durch Einwirkung von salpetersaurem Diazotoluol auf Anilin erhaltene Diazotoluolamidobenzol, $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\N\end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right.$, ist gleich zusammengesetzt mit Diazobenzolamidotoluol, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right.$, welches aus Toluidin und salpetersaurem Diazobenzol dargestellt ist. Nach ihrer Entstehungsweise sollte man beide Körper für isomer halten, wie dies auch früher angenommen wurde; neuerdings [4]) sind sie als identisch erkannt worden (vergl. den analogen Fall S. 416).

Chlor-, Brom-, Jod-Substitutionsproducte der Diazotoluolverbindungen sind bisher nicht beschrieben.

Diazoderivate der höheren Homologen des Benzols sind noch nicht untersucht worden.

---

[1]) Privatmittheilung von Ihle, welcher nach dem Verfahren von V. Meyer (S. 398) 75 Proc. Parakresol aus Paratoluidin und ca. 70 Proc. Orthokresol aus Orthotoluidin erhielt. [2]) Griess, Ann. Chem. Pharm. **121**, 277. [3]) Vergl. Hofmann u. Geyger, Berl. chem. Ges. **5**, 476. [4]) Griess, Ann. Chem. Pharm. **137**, 60 und Berl. chem. Ges. **7**, 1619.

Digitized by Google

Salzsaures Paradiazokresol[1]) (Paraoxydiazotoluol),

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3(CH_3)OH \\ N \end{matrix}\right\} NCl,$$

aus der alkoholischen Lösung von salzsaurem Paramidokresol (vergl. S. 235) durch Einwirkung salpetriger Säure erhalten, ist nicht rein dargestellt; das Platindoppelsalz, $\left(\left.\begin{matrix} C_7H_7O \\ N \end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4$, krystallisirt dem Platinsalmiak ähnlich; beim Erhitzen mit Soda liefert dasselbe ein Chlorkresol, $C_6H_3Cl(CH_3)OH$.

Tetrazodiphenylverbindungen.

Man sollte erwarten, dass durch Einwirkung von salpetriger Säure auf ein Salz des Phenylendiamins oder seiner Homologen Tetrazoderivate entstehen würden nach der Gleichung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2(ONO_2)_2}_{\text{Salpetersaures Phenylendiamin.}} + 2\,HONO = 4\,H_2O + \left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ N''' \\ N''' \end{matrix}\right\} N_2(ONO_2)_2$$

Jedoch bilden sich je nach der Natur des angewandten Phenylendiamins verschiedene Azoderivate (vergl. Triamidoazobenzol, S. 377, und Amidoazophenylen, S. 392). Dagegen sind aus Benzidin (Diamidodiphenyl, s. S. 307) wohl charakterisirte Tetrazokörper[2]) dargestellt.

Salpetersaures Tetrazodiphenyl,

$$(C_{12}H_8N_4)(ONO_2)_2 = \begin{cases} \left.\begin{matrix} N \\ C_6H_4 \end{matrix}\right\} NONO_2 \\ \left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ N \end{matrix}\right\} NONO_2 \end{cases},$$

welches als Ausgangspunkt der übrigen Verbindungen dient, bildet gelblich weisse, leicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether lösliche Nadeln. Die ziemlich explosive Verbindung wird durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die wässerige Lösung von salpetersaurem Benzidin dargestellt, und durch Zusatz von Alkohol und Aether ausgefällt.

Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_8 \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_2(ONO_2)_2 + 2\,HONO = 4\,H_2O + \left.\begin{matrix} C_{12}H_8 \\ N_2 \end{matrix}\right\} N_2(ONO_2)_2.$$

---

[1]) P. Wagner, Berl. chem. Ges. 7, 1272. [2]) Griess, Jahresber. d. Chem. 1864, 435.

Digitized by Google

Das schwefelsaure Tetrazodiphenyl, in weissen Nadeln krystallisirend, besitzt nach Griess die Zusammensetzung:

$$2\,C_{12}H_6N_4\,.\,3\,H_2SO_4.$$

Die Zersetzungen dieser Salze, sowie des Perbromids sind ganz analog denen der Diazoverbindungen. Das salpetersaure Tetrazodiphenyl zerfällt durch Kochen mit Wasser in Stickstoff, freie Säure und Diphenylalkohol nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\N_2\end{matrix}\right\}N_2(ONO_2)_2 + 2\,H_2O = N_4 + 2\,HONO_2 + \left\{\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{matrix}\right..$$

Das schwefelsaure Salz, mit Alkohol erhitzt, liefert neben Stickstoff, Aldehyd und Schwefelsäure Diphenyl, $\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right..$ Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure entstehen mehrere Sulfonsäuren, deren Constitution noch nicht festgestellt ist.

Das Tetrazodiphenylperbromid, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\N_2\end{matrix}\right\}N_2Br_2\,.\,Br_4$, zerfällt beim Erhitzen in Brom, Stickstoff und Dibromdiphenyl (vom Schmelzpunkt 164°), welches identisch ist mit dem von Fittig[1]) direct aus Diphenyl durch Einwirkung von Brom erhaltenen:

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\N_2\end{matrix}\right\}N_2Br_2\,.\,Br_4 = C_{12}H_8Br_2 + Br_4 + N_4.$$

Mit wässerigem Ammoniak zersetzt sich das Perbromid unter Bildung von Bromammonium und Tetrazodiphenylimid, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\(N_4)\end{matrix}\right\}N_2$, welches aus heissem Alkohol in gelblichen, explosiven Blättchen krystallisirt.

Tetrazodiphenylamidobenzol[2]) (Tetrazodiphenylphenylamid)

$$= \left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\N_2\end{matrix}\right\}N_2\left(N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right.\right)_2,$$

entsteht durch Vermischen einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Tetrazodiphenyl mit Anilin; es krystallisirt in lanzettförmigen Blättchen.

Diazonaphtalinverbindungen.

Salpetersaures Diazonaphtalin[3]), $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\N\end{matrix}\right\}NONO_2$, entsteht durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf befeuchtetes salpetersaures Naphtylamin (S. 354) nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_3\end{matrix}\right\}N(ONO_2) + HONO = 2\,H_2O + \left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\N\end{matrix}\right\}N(ONO_2).$$

---

[1]) Jahresber. d. Chem. 1864, 521. [2]) Griess, Jahresber. d. Chem. 1864, 436. [3]) Griess, Jahresber. d. Chem. 1866, 459.

Digitized by Google

Dasselbe krystallisirt in leicht löslichen, explosiven Nadeln.

Das Perbromid des Diazonaphtalinbromids, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\N\end{matrix}\right\} NBr . Br_2$, wird in orangegelben Krystallen erhalten; durch Behandlung desselben mit Ammoniak bildet sich Diazonaphtalinimid, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\(N_2)\end{matrix}\right\} N$, welches mit Wasserdämpfen als gelbes Oel übergeht.

Die wässerige Lösung des salpetersauren Diazonaphtalins zerfällt beim Kochen in Stickstoff, Salpetersäure und Naphtol vom Schmelzpunkt 91° (neben einem harzigen Zersetzungsproduct) wesentlich nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\N\end{matrix}\right\} N(ONO_2) + H_2O = N_2 + HONO_2 + C_{10}H_7(OH).$$

Diazoamidonaphtalin[1]), $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\N\end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix}C_{10}H_7\\H\end{matrix}\right.$, krystallisirt in gelbbraunen Blättchen, die bei etwa 100° schmelzen, höher erhitzt explodiren; es entsteht durch Einleiten von salpetriger Säure in die kalte alkoholische Lösung von Naphtylamin; am einfachsten ist die Darstellung durch Zersetzung von salzsaurem Naphtylamin mit einer schwach alkalischen Lösung von salpetrigsaurem Kali.

Das Diazoamidonaphtalin wird durch Säuren sehr leicht zerlegt unter Bildung eines Naphtylaminsalzes, von Naphtol und Stickstoff im Sinne folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\N\end{matrix}\right\} N\,N \left\{\begin{matrix}C_{10}H_7\\H\end{matrix}\right. + H_2O + HCl = \left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_3\end{matrix}\right\} NCl$$
$$+ C_{10}H_7(OH) + N_2.$$

Diazodiamidonaphtalin[2]), $C_{10}H_7N_3$, isomer mit dem oben beschriebenen Diazonaphtalinimid, wird eine Verbindung genannt, welche durch die Einwirkung salpetriger Säure auf β-Naphtylendiamin (S. 360) entsteht nach der Gleichung:

$$C_{10}H_6 \left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. + HNO_2 = 2\,H_2O + C_{10}H_7N_3.$$

Diese Diazoverbindung ist ziemlich beständig, in Wasser unlöslich, aus Benzol oder heissem Alkohol krystallisirbar. Mit Säuren bildet sie sehr unbeständige Salze.

Salpetersaures α-Diazoanthrachinon[3]), $C_{14}H_7O_2N_2(ONO_2)$, durch Einleiten salpetriger Säure in die ätherische Lösung von α-Amidoanthrachinon, $C_{14}H_7O_2(NH_2)$, entstehend, ist ein blassrothes Pulver, wel-

---

[1]) Martius, Zeitschr. Chem. 1866, 137. [2]) de Aguiar, Berl. chem. Ges. 7, 315. [3]) Böttger u. Petersen, Journ. pr. Chem. [2], 6, 367.

Digitized by Google

ches durch Kochen mit Wasser in Stickstoff, Salpetersäure und Oxyanthrachinon zerfällt nach der Gleichung:

$$C_{14}H_7O_2N_2(ONO_2) + H_2O = N_2 + HONO_2 + C_{14}H_7O_2(OH).$$

Durch Einwirkung salpetriger Säure auf das α-Diamidoanthrachinon, $C_{14}H_6O_2(NH_2)_2$, in ätherischer Lösung erhält man ein Product, welches als Dinitrosoamidoanthrachinon [1]), $C_{14}H_6O_2\left(N\begin{Bmatrix}NO\\H\end{Bmatrix}\right)_2$, aufgefasst wird; jedoch sind noch andere Betrachtungsweisen über die Constitution dieses Körpers zulässig. Aus demselben wird durch Behandeln mit Wasser leicht das ursprüngliche Diamidoanthrachinon regenerirt. — Wird letzteres, in Chloroform gelöst, der Einwirkung der salpetrigen Säure ausgesetzt, so resultirt eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{14}H_6N_6O_6$.

Amidoamine (Hydrazine) als Anhang zu den Diazoverbindungen.

Mit der Bezeichnung „Hydrazine" ist eine neuerdings von Fischer entdeckte Körperclasse belegt worden, welche zu den Diazoverbindungen in nahem Zusammenhange stehen, jedoch ihrer Constitution nach als einfache Abkömmlinge von Aminbasen [2]) aufzufassen, auch, wie diese, starke Basen sind. Der Repräsentant derselben, welcher zugleich nach allen Richtungen am genauesten untersucht ist, das sogenannte Phenylhydrazin, ist Amidoanilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\\H\end{matrix}\right\}N$, d. i. Anilin, in welchem ein Wasserstoffatom durch Amid ersetzt ist. Während diese interessante Base bisher nur aus Diazoverbindungen dargestellt werden konnte, sind Abkömmlinge des Amidoanilins, sowie Amidoamine mit den Radicalen Methyl und Aethyl durch Reduction von Nitrosoverbindungen erhalten worden.

Amidodimethylamin [3]), Dimethylhydrazin, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\NH_2\end{matrix}\right\}N$, ist ein Oel von ammoniakalischem Geruch, leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, besitzt stark basische Eigenschaften. Zur Darstellung des Amido-

---

[1]) Böttger und Petersen, daselbst [2], 4, 332. [2]) Die Abhandlungen Fischer's erschienen zum Theil erst während des Druckes der die Amine behandelnden Lieferungen. [3]) E. Fischer, Berl. chem. Ges. 8, 1587.

Digitized by Google

dimethylamins wird Nitrosodimethylamin, $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\ NO\end{matrix}\right\}N$ (ein gelbes Oel, erhalten durch Erwärmen von concentrirten Lösungen des salzsauren Dimethylamins und salpetrigsauren Kalis), der Reduction mit Essigsäure und Zinkstaub am Rückflusskühler unterworfen. Nachdem der stechende Geruch der Nitrosoverbindung verschwunden ist, destillirt man mit Kalilauge und fängt die Dämpfe in Salzsäure auf. Das salzsaure Amidodimethylamin, $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\ NH_2\\ H\end{matrix}\right\}NCl$, ist sehr zerfliesslich, seine Verbindung mit Platinchlorid ist ein hellgelber krystallinischer Niederschlag. Die Entstehung der Base aus dem Nitrosodimethylamin wird durch folgende Gleichung leicht verständlich:

$$\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\ NO\end{matrix}\right\}N + 4H = \left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\ NH_2\end{matrix}\right\}N + H_2O.$$

Aus Nitrosodiäthylamin (vergl. S. 34) ist auf dieselbe Weise Amidodiäthylamin, Diäthylhydrazin, $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\ NH_2\end{matrix}\right\}N$, dargestellt worden; jedoch fehlt bisher die nähere Beschreibung seiner Eigenschaften.

Amidoäthylamin, Aethylhydrazin[1]), $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ NH_2\\ H\end{matrix}\right\}N$, ist auf einem Umwege erhalten worden aus Nitrosodiäthylharnstoff, $CO\left\{\begin{matrix}N\left\{\begin{matrix}H\\ C_2H_5\end{matrix}\right.\\ N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\ NO\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$ (vergl. substituirte Harnstoffe), welcher durch Einleiten salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Diäthylharnstoff in unbeständigen rhombischen Tafeln gewonnen wird. Durch Reduction mit Eisessig und Zinkstaub in alkoholischer Lösung (bei höchstens 25°) wird der Nitrosodiäthylharnstoff in Amidodiäthylharnstoff, $CO\left\{\begin{matrix}N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\ H\end{matrix}\right.\\ N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\ NH_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$, umgewandelt. Dieser wird nach Versetzen der Lösung mit Aetzkali und Ausschütteln mit Aether als nicht krystallisirender Syrup, welcher jedoch gut krystallisirende Salze bildet, erhalten. Durch Zersetzung desselben mit kochender Kalilauge entsteht neben kohlensaurem Kali und Aethylamin Amidoäthylamin nach folgender Gleichung:

$$CO\left\{\begin{matrix}N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\ H\end{matrix}\right.\\ N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\ NH_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. + 2KOH = CO\left\{\begin{matrix}OK\\ OK\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H_2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ NH_2\\ H\end{matrix}\right\}N.$$

---

[1]) E. Fischer, Berl. chem. Ges. 9, 111.

Digitized by Google

Da jedoch bei dieser Reaction das Amidoäthylamin zum Theil zersetzt wird, so ist die Anwendung von Salzsäure statt der Kalilauge zweckmässiger. Nach mehrstündigem Erhitzen von 1 Thl. Amidodiäthylharnstoff mit 3 bis 4 Thln. Salzsäure (1,19 specif. Gew.) auf 100⁰ im geschlossenen Rohr hat sich salzsaures Amidoäthylamin, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\NH_2\\H\end{matrix}\right\}N\ .\ 2\,HCl$, in feinen Nadeln abgeschieden, gleichzeitig ist Kohlensäure und salzsaures Aethylamin gebildet nach Gleichung:

$$CO\left\{\begin{matrix}N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right.\\N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\NH_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. + H_2O + 3\,HCl = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\NH_2\\H\end{matrix}\right\}N\ .\ 2\,HCl + CO_2$$

$$+ \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NCl.$$

Die freie Base, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\NH_2\\H\end{matrix}\right\}N$, ist noch wenig untersucht; sie ist leicht und ohne Zersetzung flüchtig, riecht ammoniakalisch; nach der Zusammensetzung der obigen Verbindung mit Salzsäure besitzt das Amidoäthylamin den Charakter einer zweisäurigen Base. Jedoch ist das eine Molecül Salzsäure in jenem Salze sehr locker gebunden; bei gelinder Erwärmung verliert dieses einen Theil der Salzsäure. — Interessant ist die Thatsache, dass das durch Eintritt von Amid aus dem einsäurigen Aethylamin entstandene Product die Fähigkeit besitzt, zwei Molecüle einer einbasischen Säure zu binden. — Alle übrigen bisher bekannten Amidoamine (Hydrazine) sind einsäurige Basen.

Amidoanilin, Phenylhydrazin [1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\\H\end{matrix}\right\}N$, ist eine bei 23 bis 23,5⁰ schmelzende, bei 233 bis 234⁰ siedende Base, welche langfaserige Krystalle bildet; an der Luft färbt es sich allmälig dunkelroth. Das Amidoanilin ist eine einsäurige Base, welche wohl charakterisirte Salze bildet.

Zur Darstellung desselben haben bisher Diazobenzolverbindungen gedient, und zwar entweder das von Fischer phenylhydrazinsulfonsaures Natron genannte Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\end{matrix}\right\}NSO_2ONa$, oder das Diazoamidobenzol (über Darstellung beider s. S. 402 und S. 407). Um das Amidoanilin nach der ersten Methode zu gewinnen, ist es nicht nöthig das reine Natronsalz darzustellen. Man fügt allmälig ein abgekühltes Gemisch von 20 Thln. Anilin, 80 Thln. Wasser, 50 Thln. Salzsäure (1,19 specif. Gew.)

---

[1]) Fischer, Berl. chem. Ges. 8, 589. 1005, 1641; 9, 880 ff.

Digitized by Google

und 25 Thln. salpetrigsauren Kalis, in welchem Gemisch nach eingetretener Reaction Diazobenzolchlorid enthalten ist, zu einer Lösung von überschüssigem saurem schwefligsaurem Natron. Das Diazobenzolchlorid setzt sich mit letzterem Salz wesentlich nach folgender Gleichung um:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NCl + HSO_2ONa = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NSO_2ONa + HCl.$$

Das entstandene Salz wird sodann nach unvollständiger Neutralisation der Lösung mit Salzsäure durch Essigsäure und Zinkstaub bis zur Entfärbung reducirt; die filtrirte Lösung, welche jenes phenylhydrazinsulfonsaure Natron, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\end{matrix}\right\}NSO_2ONa$, enthält, wird direct mit Salzsäure eingedampft; beim Erkalten scheidet sich salzsaures Amidoanilin aus, welches nach folgender Gleichung entstanden ist:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\end{matrix}\right\}NSO_2ONa + HCl + H_2O = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\\H_2\end{matrix}\right\}NCl + SO_2\left\{\begin{matrix}OH\\ONa\end{matrix}\right. .$$

Das *Amidoanilin* wird aus seinen Salzen durch Zersetzung mit Kalilauge und Ausschütteln mit Aether gewonnen (man erhält aus 1000 Gewichtstheilen angewandten Anilins 670 Thle. der freien Base).

Die zweite Methode zur Darstellung der Base ist ebenfalls von theoretischem Interesse, hat jedoch auch praktischen Werth; sie beruht auf der glatt verlaufenden Reduction des Diazoamidobenzols durch Essigsäure und Zinkstaub in alkoholischer Lösung nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}N\,N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right. + 4\,H = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Diese einfache Reaction, bei welcher durch nascirenden Wasserstoff das Diazoamidobenzol in Amidoanilin und Anilin zerlegt wird, weist nachdrücklich auf den engen Zusammenhang der Diazoverbindungen mit den Amidoaminen hin.

Auch das Diazobenzoldimethylamid (vergl. S. 406) zerfällt in ganz entsprechender Weise bei der Reduction in Amidoanilin und Dimethylamin.

Die *Salze des Amidoanilins* sind beständig und krystallisiren gut; das *salzsaure*, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\\H_2\end{matrix}\right\}NCl$, bildet aus Alkohol farblose, seideglänzende Blättchen, das *schwefelsaure* krystallisirt ähnlich. Das *pikrinsaure* Salz wird in gelben Nadeln erhalten.

Umwandlungen des Amidoanilins. Die freie Base besitzt stark reducirende Wirkungen; Silberlösung, *Fehling*'sche Lösung, werden durch sie sofort reducirt. Ueberhaupt wirken Oxydationsmittel kräftig auf Amidoanilin ein; durch Salpetersäure wird dasselbe in

Digitized by Google

Nitroderivate des Benzols und Phenols zerlegt. — Concentrirte Alkalilösungen veranlassen die Bildung von Kohlenwasserstoffen.

Durch Einwirkung salpetriger Säure auf die Base, oder besser von neutralem salpetrigsaurem Kali auf salzsaures Amidoanilin entsteht Nitrosoamidoanilin, Nitrosophenylhydrazin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\\NO\end{matrix}\right\}N$, nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\\H_2\end{matrix}\right\}NCl + KONO = KCl + H_2O + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\\NO\end{matrix}\right\}N.$$

Die sich ausscheidenden gelben Flocken werden aus warmer ätherischer Lösung durch Ligroin gefällt und im Vacuum getrocknet. Der Körper ist ziemlich unbeständig. In wässriger Lösung erleidet er eine interessante Umwandlung, indem er unter Verlust von Wasser in Diazobenzolimid[1]), $C_6H_5N_3$, übergeht nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\\NO\end{matrix}\right\}N = H_2O + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\(N_2)\end{matrix}\right\}N.$$

Diese Reaction ist von besonderem Interesse, weil sie zeigt, dass man auf einem Umwege aus dem Amidoanilin eine Diazoverbindung darstellen kann.

Durch Einleiten von Kohlensäure in eine Emulsion von Amidoanilin und Wasser entsteht eine dem carbaminsauren Ammoniak entsprechende Verbindung. — Die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff ist in der ersten Phase der von Kohlensäure analog; durch Zusammentreten von 1 Mol. CS_2 und 2 Mol. $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\\H\end{matrix}\right\}N$ entsteht das Salz:

$$CS\left\{\begin{matrix}N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\end{matrix}\right.\\SN\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\\H_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.,$$

welches sich leicht durch Auflösen in alkoholischem Kali und Ausfällen mit Schwefelsäure in Amidoanilin und Phenylamidosulfocarbaminsäure (nach Fischer: Phenylsulfocarbazinsäure) $= CS\left\{\begin{matrix}N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\end{matrix}\right.\\SH\end{matrix}\right.$, spaltet. Diese Säure ist sehr unbeständig; beim Erhitzen geht sie unter Entweichen von Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Ammoniak in

[1]) Vergl. S. 409.

Digitized by Google

einen zu den Schwefelharnstoffen gehörenden Körper, $CS\left(N\begin{cases}C_6H_5\\NH_2\end{cases}\right)_2$ (nach Fischer: Diphenylsulfocarbazid) über.

Abkömmlinge des Harnstoffs mit dem Radical des Amidoanilins (Amidoanilid) sind durch Einwirkung von cyansaurem Kali auf salzsaures Amidoanilin, resp. Cyansäureäther auf Amidoanilin dargestellt worden (s. substituirte Harnstoffe).

Durch Einwirkung von Aldehyden auf die ätherische Lösung von Amidoanilin entstehen unter Austritt eines Molecüls Wasser Abkömmlinge, welche an Stelle von zwei Wasserstoffatomen der Base ein zweiwerthiges Radical enthalten: durch Bittermandelöl der Körper $C_6H_5N_2H(C_6H_5CH)''$ (bei 152,5° schmelzende, unzersetzt destillirende Prismen), durch gewöhnlichen Aldehyd die Verbindung:

$$C_6H_5N_2H(CH_3CH)''$$

(in feinen Blättchen krystallisirend). Es muss vorläufig unentschieden bleiben, welche zwei Wasserstoffatome des Amidoanilins substituirt sind.

Säurechloride, welche leicht auf letzteres einwirken, liefern schön krystallisirende Derivate; Acetylchlorid (1 Mol.) mit 2 Mol. der Base das Acetylamidoanilin (Phenylacetazid Fischer's), $C_6H_5N_2H_2(CH_3CO)$, welches aus heissem Wasser in seideglänzenden Blättchen krystallisirt. Durch Einwirkung von Oxaläther entsteht die Verbindung:

$$C_2O_2[N_2(C_6H_5)H_2]_2.$$

Durch Erhitzen mit Benzoylchlorid bildet Amidoanilin Dibenzoylamidoanilin, $C_6H_5N_2H(C_6H_5CO)_2$, welches in kleinen Prismen krystallisirt, sehr beständig gegen Alkalien und Säuren ist und erst durch Erhitzen mit Salzsäure auf 100° im geschlossenen Rohr in Benzoësäure und Amidoanilin zersetzt wird.

Durch Ersatz eines Wasserstoffatoms der Base durch Aethyl entsteht das Aethylamidoanilin, welches jedoch noch nicht direct aus Amidoanilin (etwa durch Einwirkung von Bromäthyl auf die Base) dargestellt ist.

Aethylamidoanilin, Aethylphenylhydrazin[1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\NH_2\end{matrix}\right\}N$, ist durch Reduction von Nitrosoäthylanilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\\NO\end{matrix}\right\}N$ (vergl. S. 183), mittelst Zinkstaub und Eisessig in alkoholischer Lösung erhalten worden; man setzt die Reduction so lange fort, bis eine filtrirte Probe durch Zusatz von Wasser nicht mehr getrübt wird. Dann wird der Alkohol verjagt, das entstandene essigsaure Salz mit Kalilauge zersetzt und

---

[1]) Fischer, Berl. chem. Ges. 8, 1641.

Digitized by Google

die Base mit Aether ausgeschüttelt. Dieselbe ist ein ohne Zersetzung flüchtiges Oel; sie reducirt Fehling'sche Lösung erst in der Wärme.

Das salzsaure Aethylamidoanilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ NH_2 \\ H \end{matrix}\right\} NCl$, wird aus heisser Benzollösung in bläulichen Krystallblättchen erhalten.

Die Frage, ob die drei in der letzten Verbindung vorhandenen Wasserstoffatome durch Radicale (CH_3 etc.) ersetzt werden können, ist von theoretischem Interesse. Bei Einwirkung von Bromäthyl (Jodäthyl wirkt zu energisch) auf Amidoanilin, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ NH_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$, hat sich ergeben, dass durch Eintritt von zwei Aethylradicalen ein Bromid entsteht, welches noch zwei Wasserstoffatome enthält und dennoch sich den Salzen der Ammoniumbasen genau analog verhält: das Diäthylphenylhydrazoniumbromid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (C_2H_5)_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right\} NBr$. Dasselbe bildet sich neben den Bromiden anderer Basen; es wird durch Kalilauge nicht zersetzt und krystallisirt in glänzenden Rhomben.

Amidodiphenylamin, Diphenylhydrazin [1]),

$$C_{12}H_{12}N_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix}\right\} N,$$

(isomer mit Hydrazobenzol und Benzidin), eine starke einsäurige Base, wird durch Zersetzung des weiter unten beschriebenen salzsauren Salzes als schwach gelbes, nicht erstarrendes Oel erhalten; es ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich, nicht unzersetzt destillirbar, da es partiell in Ammoniak und Diphenylamin zerfällt.

Zur Darstellung des Amidodiphenylamins geht man von dem Nitrosodiphenylamin [2]), $\left.\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ NO \end{matrix}\right\} N$, aus, welches durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf salzsaures Diphenylamin erhalten wird. Das in der fünffachen Menge Alkohol gelöste Nitrosodiphenylamin wird durch Zusatz von Zinkstaub und Eisessig (wie das Nitrosoäthylanilin) reducirt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ NO \end{matrix}\right\} N + H_4 = H_2O + \left.\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Nach Concentration der vom Zinkstaub filtrirten Lösung wird durch Zusatz rauchender Salzsäure chlorwasserstoffsaures Amidodi-

---

[1]) Emil Fischer, Berl. chem. Ges. 9, 1840. [2]) Vergl. Witt, Berl. chem. Ges. 8, 855.

Digitized by Google

phenylamin in schwach blau gefärbten Nadeln abgeschieden, während das bei der Reduction entstandene Diphenylamin beim Auflösen des Salzes in heisser verdünnter Salzsäure zurückbleibt.

Durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf eine schwach saure Lösung der Base entsteht unter Entwicklung von Stickoxydul Nitrosodiphenylamin. Wahrscheinlich wird zuerst Diphenylamin regenerirt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\NH_2\end{matrix}\right\}N + HONO = H_2O + N_2O + \left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N$$

Auf das primär gebildete Diphenylamin wirkt sodann die salpetrige Säure ein nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N + HONO = H_2O + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\NO\end{matrix}\right\}N}_{\text{Nitrosodiphenylamin.}}$$

Benzoylchlorid, mit der freien Base in ätherischer Lösung zusammentreffend, bildet das Benzoylamidodiphenylamin,

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\NH(C_6H_5CO)\end{matrix}\right\}N.$$

Bittermandelöl reagirt derart, dass Wasser austritt und die Verbindung $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_6H_5CH)''N\end{matrix}\right\}N$ entsteht.

Die Salze des Amidodiphenylamins krystallisiren gut; das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\NH_2\\H\end{matrix}\right\}NCl$, bildet feine Nadeln, das schwefelsaure Salz, $\left[\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\NH_2\\H\end{matrix}\right\}N\right]_2 O_2SO_2$, weisse, an dem Licht sich bläuende Nadeln; ähnlich krystallisirt das salpetersaure Salz.

Amidoparatoluidin, Paratolylhydrazin [1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\NH_2\\H\end{matrix}\right\}N$, ist aus Paratoluidin (vergl. dies Lehrb. III, 1, S. 218) genau auf dieselbe Weise dargestellt worden, wie Amidoanilin aus Anilin (vergl. S. 429). Aus Aether krystallisirt das Amidoparatoluidin in feinen weissen, bei 61^0 schmelzenden, bei 240 bis 244^0 siedenden Blättchen; es ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. — In allen Reactionen verhält dasselbe sich wie das Amidoanilin.

---

[1]) Fischer, Berl. chem. Ges. 9, 890.

Digitized by Google

Ueber die gegenseitigen Beziehungen der Azo- und der Diazo-Verbindungen.

Sieht man von den noch wenig untersuchten Tetrazoverbindungen (s. S. 424) ab, so erkennt man, dass den Azo-, sowie Diazo-Derivaten das Doppelatom Stickstoff (N_2) gemeinsam ist. Die Betrachtungen über die Constitution dieser Körperclassen haben sich um die Art und Weise der Vereinigung beider Stickstoffatome gedreht und haben deren Beziehungen zu den kohlenstoffhaltigen Radicalen aufzuklären gestrebt.

Die nähere Erkenntniss des zwischen den Azo- und Diazo-Verbindungen bestehenden Zusammenhanges wird dazu dienen, das innere Wesen derselben, ihre chemische Constitution klar zu legen.

So gross die Verschiedenheiten beider Körperclassen nach jeder Richtung hin sind, so kann doch ein Zusammenhang zwischen denselben nicht in Abrede gestellt werden. Was die Verschiedenheiten derselben anlangt, so muss hervorgehoben werden, dass der dem Azobenzol, sowie den Diazobenzolabkömmlingen gemeinschaftliche Theil, $C_6H_5(N_2)$, keineswegs gleiche Constitution besitzt. Dem festeren Bau, der hohen Beständigkeit des Azobenzols muss eine andere Gliederung des Complexes (N_2) entsprechen, als diesem letzteren in den Diazobenzolverbindungen eigenthümlich ist.

Der Zusammenhang zwischen beiden ergiebt sich nicht nur aus der ähnlichen Zusammensetzung, sondern namentlich aus den merkwürdigen Umwandlungen von Körpern der einen Classe in solche der anderen. Derartige Fälle sind durch die glatte Bildung von Azoverbindungen aus Diazokörpern gegeben; man denke an die Umlagerung von Diazoamidobenzol (Diazobenzolphenylamid), $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}N\,N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right.$, in Amidoazobenzol, $C_6H_5(N_2)C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\right.$ (vergl. S. 408), ferner an die Bildung von Oxyazobenzol, $C_6H_5N_2C_6H_4OH$, bei Reactionen, wo man die Entstehung von Phenoldiazobenzol, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\N\end{matrix}\right\}NOC_6H_5$, erwarten sollte (vergl. S. 378 und 404), endlich an die Bildungsweise der sogenannten gemischten Azoverbindungen (vergl. S. 385 ff.). Die äusserst labilen Diazoverbindungen haben demnach das Streben, durch Umlagerung in stabile Azokörper überzugehen.

Digitized by Google

Zur Aufklärung der Constitution der Diazoverbindungen haben die neueren Untersuchungen über die Amidoamine (Hydrazine) nicht unwesentlich beigetragen.

Wie nahe die Beziehungen der letzteren zu den ersteren sind, ergiebt sich einmal aus der Entstehung der Amidoamine aus Diazoverbindungen (vergl. S. 429), sodann aus der Bildung eines Diazoderivates aus Nitrosoamidoanilin (vergl. S. 431).

Digitized by Google

Säureamide und Derivate derselben.

Während die in den ersten Abschnitten, S. 6 bis 366 abgehandelten Amine (und Ammoniumbasen) sich von Ammoniak (resp. dem hypothetischen Ammoniumoxydhydrat) durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome mittelst Alkoholradicale ableiten lassen, können die Säuremonamide dadurch entstanden gedacht werden, dass 1, 2 oder 3 Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Radicale einbasischer Säuren substituirt sind. Je nach der Zahl der eingetretenen Radicale unterscheidet man primäre, secundäre und tertiäre Amide, z. B.:

$$\text{Acetamid: } \left.\begin{matrix} CH_3CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = \text{primäres Amid.}$$

$$\text{Diacetamid: } \left.\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \\ H \end{matrix}\right\} N = \text{secundäres Amid.}$$

$$\text{Triacetamid: } \left.\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\right\} N = \text{tertiäres Amid.}$$

Der Eintritt verschiedener Säureradicale, die Ersetzbarkeit der übrigen Wasserstoffatome durch Alkoholradicale macht eine ausserordentlich grosse Zahl von Amiden, zum Theil isomeren Verbindungen, möglich, welche noch dadurch vergrössert wird, dass nicht nur Radicale von Carbonsäuren, sondern auch solche von Sulfonsäuren substituirend in das Ammoniak eintreten können, z. B.:

$$\left.\begin{matrix} (C_6H_5SO_2) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = \text{Phenylsulfonamid.}$$

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5CO \\ H \end{matrix}\right\} N = \text{Benzoylphenylsulfonamid.}$$

Man kann die Amide auch als Derivate der betreffenden Säuren betrachten, in welchen das einwerthige Hydroxyl $(OH)'$ durch Amid, NH_2 ersetzt ist: also Acetamid $= CH_3CO(NH_2)$.

Digitized by Google

Die Radicale zweibasischer Säuren geben ebenfalls Anlass zur Bildung einer grossen Zahl von Diamiden resp. Imiden. Gleich den primären Diaminen (vergl. S. 5, 92), in welchen 2 Mol. Ammoniak durch ein zweiwerthiges Alkoholradical zusammengehalten werden, lassen sich die Diamide von 2 Mol. Ammoniak ableiten, und zwar entstehen die primären durch Eintritt des Radicals einer zweibasischen Säure an Stelle von zwei Atomen Wasserstoff, z. B.:

$$\text{Oxamid} = \left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\ H_4\end{matrix}\right\} N_2.$$

Die Constitution der Diamide, namentlich ihre Beziehungen zu den Aminsäuren, treten noch klarer hervor, wenn man die ersteren aus den betreffenden Säuren ableitet. Werden z. B. in der Bernsteinsäure, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}COOH\\ COOH\end{matrix}\right.$, beide Hydroxyle durch Amid substituirt, so erhält man das Amid $C_2H_4\left\{\begin{matrix}CONH_2\\ CONH_2\end{matrix}\right.$ (Succinamid); tritt nur einmal Amid ein, so resultirt Succinaminsäure, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}CONH_2\\ COOH\end{matrix}\right.$.

Eine besondere Classe von Körpern, die der Säureimide, entsteht durch Eintritt von Radicalen zweibasischer Säuren an die Stelle von zwei Wasserstoffatomen eines Molecüls Ammoniak: z. B. Succinimid, $\left.\begin{matrix}\left(C_2H_4\left\{\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\right.\right)''\\ H\end{matrix}\right\} N$, etc.

Die Triamide lassen sich vom Ammoniak ableiten, indem, wie bei Ableitung der Triamine, 3 Mol. desselben durch ein dreiwerthiges Säureradical zusammengehalten werden, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\left(C_3H_4OH\left\{\begin{matrix}CO\\ CO\\ CO\end{matrix}\right.\right)'''\\ H_3\\ H_3\end{matrix}\right\} N_3 = \text{Citronsäureamid.}$$

Geht man von den Säuren selbst aus, so ist ersichtlich, dass Triamide durch Substitution von drei Hydroxylen mittelst Amid entstehen: $C_3H_4OH\left\{\begin{matrix}CONH_2\\ CONH_2\\ CONH_2\end{matrix}\right.$.

Werden nicht alle Hydroxyle durch Amid ersetzt, so entstehen Aminsäuren, und zwar kann für dreibasische Säuren die Existenz von zwei Aminsäuren angenommen werden, z. B. für Citronensäure:

$$C_3H_4OH\left\{\begin{matrix}COOH\\ CONH_2\\ CONH_2\end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad C_3H_4OH\left\{\begin{matrix}COOH\\ COOH\\ CONH_2\end{matrix}\right. .$$

Digitized by Google

Die **allgemeinsten Bildungsweisen** der Amide[1]) sollen hier noch kurz erörtert werden: Amide, sowie Abkömmlinge derselben entstehen durch Einwirkung von Ammoniak oder kohlensaurem Ammon, resp. substituirten Ammoniaken auf Säurechloride; statt dieser können zuweilen mit Vortheil Aether der Säuren angewandt werden, z. B.:

$$\underbrace{CH_3COCl}_{\text{Acetylchlorid.}} + 2\,NH_3 = \left.\begin{matrix}CH_3CO\\H_2\end{matrix}\right\}N + H_4NCl$$

$$\underbrace{CH_3COOC_2H_5}_{\text{Essigsäureäther}} + H_3N = \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3CO\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Acetamid.}} + C_2H_5OH$$

Die Amide entstehen ferner durch Erhitzen der Ammoniaksalze organischer Säuren dadurch, dass ein oder mehrere Molecüle Wasser austreten. — Aus den Salzen organischer Ammoniake können auf gleiche Weise Amide mit Alkoholradicalen erhalten werden. Die sauren Ammonsalze einiger zweibasischer Säuren geben unter Verlust von 2 Mol. Wasser in **Säureimide** über. Folgende Beispiele mögen zur Erläuterung dienen:

I.

$$\underbrace{CH_3COONH_4}_{\text{Essigsaures Ammon.}} - H_2O = \underbrace{CH_3CONH_2}_{\text{Acetamid.}}$$

II.

$$\underbrace{\begin{matrix}COON\left\{\begin{matrix}H_3\\CH_3\end{matrix}\right.\\COON\left\{\begin{matrix}H_3\\CH_3\end{matrix}\right.\end{matrix}}_{\text{Oxalsaures Methylamin}} - 2\,H_2O = \underbrace{\begin{matrix}CON\left\{\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}\right.\\CON\left\{\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}\right.\end{matrix}}_{\text{Dimethyloxamid.}}$$

III.

$$\underbrace{C_2H_4\left\{\begin{matrix}COOH\\COONH_4\end{matrix}\right.}_{\text{Saures bernsteinsaures Ammon}} - 2\,H_2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}\left(C_2H_4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right.\right)''\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Succinimid.}}$$

Endlich können Amide aus **Nitrilen** durch Aufnahme der Elemente des Wassers entstehen, z. B.:

$$\underbrace{C_6H_5CN}_{\text{Benzonitril}} + H_2O = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Benzamid.}}$$

---

[1]) Die sogenannten **Hydramide**, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Aldehyde entstehen, haben mit den Säureamiden nichts gemein (vergl. S. 290 ff.).

Durch Eintritt der Elemente des Schwefelwasserstoffs in die Nitrite entstehen die den Amiden entsprechenden Thiamide, z. B.:

$$\underbrace{C_6H_5CN}_{\text{Benzonitril}} + H_2S = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_5CS\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Thiobenzamid.}}$$

Die Amide sind zum grössten Theil feste, schmelzbare, in der Regel ohne Zersetzung flüchtige Körper, in welchen die basischen Eigenschaften des Ammoniaks, von welchem sie abgeleitet werden, wenn nicht ganz verschwunden, so doch erheblich abgeschwächt sind. Die primären Amide besitzen häufig den Charakter schwacher Basen und Säuren (starken Säuren und Basen gegenüber); die salzartigen Verbindungen sind jedoch höchst unbeständig. Bei den secundären Amiden sind die sauren Eigenschaften vorherrschend, die basischen vollkommen zurückgedrängt, während die tertiären indifferenter Natur sind. Viele Amide zeigen eine ausgesprochene Neigung, sich mit Salzen zu vereinigen.

Amide, welche sich von einbasischen organischen Säuren ableiten = Monamide.

Das Anfangsglied der hier abzuhandelnden Reihe von Amiden ist das Formamid, in welchem das Radical der ihrer Zusammensetzung nach einfachsten organischen Säure, der Ameisensäure, angenommen werden kann. Auf diese Weise abgeleitet, erscheint das Formamid als Derivat des Ammoniaks, $\left.\begin{matrix}(HCO)'\\H_2\end{matrix}\right\}N$.

Formamid (Syn. Ameisensäureamid, Formylamid).

Zusammensetzung: $COH_3N = \left.\begin{matrix}HCO\\H_2\end{matrix}\right\}N$ oder $HCONH_2$.

Das Formamid, ein farbloses, nicht krystallisirbares Oel, welches sich in allen Verhältnissen mit Alkohol, sowie Wasser mischt, in Aether weniger löslich ist, siedet unter gewöhnlichem Luftdruck zwischen 192° und 195°, erleidet jedoch partielle Zersetzung in Kohlenoxyd, Ammoniak, Wasser und Blausäure; durch rasches Erhitzen gelingt es, das Formamid fast vollständig in Kohlenoxyd und Ammoniak zu spalten.

Digitized by Google

Zur Darstellung des Formamids dienen einige der in der Einleitung besprochenen allgemeinen Methoden. Dasselbe ist zuerst von A. W. Hofmann[1]) durch Einwirkung von Ammoniak auf Ameisensäureäthyläther erhalten, und zwar wird der letztere, mit trocknem Ammoniakgas gesättigt, im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Bei der im luftleeren Raum wegen der leichten Zersetzbarkeit des Amids vorzunehmenden Destillation geht dasselbe bei etwa 140° über. Die Entstehung ist aus folgender Gleichung ersichtlich:

$$HCOOC_2H_5 + NH_3 = \underbrace{C_2H_5OH}_{\text{Alkohol}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}HCO\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Formamid.}}$$

Das Formamid entsteht ferner[2]) beim Erhitzen von ameisensaurem Ammoniak unter Verlust eines Moleculs Wasser:

$$HCOONH_4 = \left.\begin{matrix}HCO\\H_2\end{matrix}\right\}N + H_2O.$$

Zweckmässig erhitzt man ein Gemenge von 2 Thln. trocknen ameisensauren Ammons mit 1 Thl. Harnstoff[3]) auf 140°; letzterer nimmt das aus dem Ammonsalz austretende Wasser auf und bildet kohlensaures Ammoniak, welches entweicht. Nach Beendigung der Reaction wird das zurückbleibende Oel durch Destillation im Vacuum gereinigt.

Sodann werden kleine Mengen Formamid bei der trocknen Destillation von saurem oxalsaurem Ammon erhalten, welches unter Austritt von Wasser und Kohlensäure im Sinne folgender Gleichung zerfällt:

$$\begin{matrix}COONH_4\\COOH\end{matrix} = H_2O + CO_2 + \left.\begin{matrix}HCO\\H_2\end{matrix}\right\}N$$

Auch bei der Destillation eines Gemenges von trocknem ameisensaurem Natron mit Chlorammonium bildet sich, in geringer Menge, Formamid.

Das Formamid besitzt keinerlei basische Eigenschaften; verdünnte Säuren zerlegen es unter Bildung des betreffenden Ammonsalzes und von Ameisensäure; durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung des Amids entsteht Chlorammonium neben Ameisenäther:

$$\left.\begin{matrix}HCO\\H_2\end{matrix}\right\}N + C_2H_5OH + HCl = NH_4Cl + HCOOC_2H_5.$$

Concentrirte Alkalien zersetzen das Amid schon in der Kälte nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}HCO\\H_2\end{matrix}\right\}N + KOH = \underbrace{HCOOK}_{\text{Ameisensaures Kali.}} + NH_3$$

---

[1]) Journ. pr. Chem. **91**, 61. [2]) Lorin, Ann. Chem. Pharm. **132**, 255.
[3]) Behrend, Ann. Chem. Pharm. **128**, 335.

Digitized by Google

Durch Erwärmen des Formamids mit Phosphorsäureanhydrid entsteht unter Austritt von Wasser Blausäure, welche somit als das Nitril der Ameisensäure betrachtet werden kann:

$$HCONH_2 = H_2O + HCN.$$

Während die Einwirkung von Natrium auf das Amid sich unter Explosion vollzieht, entsteht bei Anwendung von Zinknatrium unter mässiger Reaction Methylamin neben nicht näher untersuchten Cyanverbindungen.

Substitutionsproducte des Formamids.

Hier sind nur solche Verbindungen abzuhandeln, in welchen an Stelle von 1 oder 2 Amidwasserstoffatomen Alkoholradicale eingetreten sind, da solche Amide, welche neben Formyl, HCO, Säureradicale enthalten, als Abkömmlinge der kohlenstoffreicheren Säuren beschrieben werden.

Methylformamid, $C_2H_5ON = \left.\begin{matrix} HCO \\ CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} N$ (isomer mit Acetamid, $\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$).

Entsprechend der Bildung der meisten Substitutionsproducte des Formamids entsteht das Methylformamid [1]) durch Destillation einer wässerigen Lösung von ameisensaurem Methylamin nach der Gleichung:

$$HCOON\left\{\begin{matrix} H_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix} HCO \\ CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} N + H_2O.$$

Das Destillat wird mit kohlensaurem Kali gesättigt, und so das Amid als Oel abgeschieden, welches durch Destillation gereinigt wird. Dasselbe ist eine dicke, geruchlose Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,011 (bei 19°), welche bei 190° siedet; sie ist mit Wasser und Alkohol mischbar, in Aether nicht löslich. — Durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid wird dem Methylformamid nicht, wie zu erwarten, Wasser unter Bildung von Methylcyanür entzogen, sondern dasselbe zerfällt grösstentheils in Kohlenoxyd und Methylamin.

---

[1]) Linnemann, Jahresber. d. Chem. 1869, 601.

Digitized by Google

Aethylformamid, $C_3H_7ON = \left.\begin{matrix} HCO \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$ (isomer dem Propionsäureamid $= \left.\begin{matrix} C_2H_5CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, dem Methylacetamid $= \left.\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} N$).

Das Aethylformamid ist eine dickliche, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit (von 0,952 specif. Gewicht bei 21⁰), welche bei 196⁰ bis 197⁰ (nach Linnemann, 199⁰ nach Wurtz) siedet.

Das Aethylformamid ist analog dem Methylderivat aus ameisensaurem Aethylamin dargestellt worden (Linnemann); auf ähnlichem Princip beruht die Methode von Wurtz [1]), nach welcher ein Gemenge von Chloräthyl und Ameisensäurehydrat, mit trocknem Ammoniak gesättigt, im geschlossenen Rohr auf 100⁰ erwärmt wird. Ferner entsteht dasselbe in reichlicher Menge und glatt bei einer Reaction, welche sich im Allgemeinen zur Darstellung der substituirten Formamide besonders eignet [2]). Das Chloral vereinigt sich mit wasserfreiem Aethylamin direct zu einer weissen Krystallmasse, welche sich beim Erhitzen in Chloroform und Aethylformamid spaltet nach der Gleichung:

$$CCl_3COH \,.\, N \left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right. = CCl_3H + \left.\begin{matrix} HCO \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Die Producte können leicht durch Destillation getrennt werden.

Alkalien entwickeln beim Erwärmen mit Aethylformamid Aethylamin. Beim Erhitzen mit Chlorzink unterliegt dasselbe grösstentheils einer Spaltung in Kohlenoxyd, Ammoniak und Aethylen nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} HCO \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N = CO + NH_3 + C_2H_4.$$

Gleichzeitig macht sich der Geruch nach Aethylcyanür, dessen directe Entstehung in Folge von Wasserverlust man hätte erwarten sollen, bemerkbar.

Diäthylformamid, $C_5H_{11}ON = \left.\begin{matrix} HCO \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N$.

Das durch Destillation einer Lösung von ameisensaurem Diäthylamin erhaltene Diäthylformamid ist eine Flüssigkeit vom specif. Gewicht 0,908 (bei 19⁰), welche bei 175 bis 178⁰ siedet; auffallend ist die bei Erhöhung des Kohlenstoffgehalts bewirkte Erniedrigung des Siedepunkts (vergl. Aethylformamid).

---

[1]) Ann. ch. phys. [3] **42**, 55. [2]) Hofmann, Berl. chem. Ges. **5**, 247.

Digitized by Google

Trimethylcarbinformamid, $C_5H_{11}ON = \left.\begin{matrix}HCO\\C(CH_3)_3\\H\end{matrix}\right\} N$ (isomer mit Diäthylformamid).

Diese Verbindung, ein Formamid, in welchem ein Wasserstoffatom durch das Radical des tertiären Butylalkohols (Trimethylcarbinols) ersetzt ist, hat Butlerow [1]) bei Gelegenheit der Darstellung von Trimethylessigsäure, wenn auch nicht in völlig reinem Zustande, erhalten. Bei der Einwirkung von Cyanquecksilberkalium auf das tertiäre Butyljodür entsteht wesentlich Trimethylacetonitril, $C(CH_3)_3CN$, zugleich aber durch Aufnahme der Elemente des Wassers das Trimethylcarbinolformamid, welches gegen 165° siedet.

Aethylendiformyldiamid [2]), $C_4H_8O_2N_2 = N_2\left\{\begin{matrix}C_2H_4\\(HCO)_2\\H_2\end{matrix}\right.$.

Das Aethylendiamin vereinigt sich mit Chloral unter lebhafter Wärmeentwicklung, so dass ein Theil der Verbindung sich unter Abspaltung von Chloroform zersetzt; beim weiteren Erwärmen destillirt das letztere ab, während das Aethylendiformyldiamid als durchsichtiger Syrup zurückbleibt (vergl. die analoge Entstehung von Aethylformamid S. 443).

Formanilid, Phenylformamid, $C_7H_7ON = \left.\begin{matrix}HCO\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\} N$ (isomer mit Benzamid).

Aus Wasser krystallisirt das Formanilid in langen, abgeplatteten, vierseitigen Prismen, welche in Alkohol und Aether leicht löslich sind, während sie in kaltem Wasser sich wenig lösen; sie schmelzen bei 46°, erstarren weit unterhalb dieses Punktes.

Das Formanilid wurde zuerst von Gerhardt [3]) als Zersetzungsproduct des für sich erhitzten neutralen oxalsauren Anilins beobachtet neben Oxanilid, welches in grösserer Menge entsteht. Ein Theil des oxalsauren Anilins zerfällt in Formanilid, Kohlensäure, Wasser und Anilin nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}COON\left\{\begin{matrix}H_3\\C_6H_5\end{matrix}\right.\\COON\left\{\begin{matrix}H_3\\C_6H_5\end{matrix}\right.\end{matrix} = \left.\begin{matrix}HCO\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\} N + CO_2 + H_2O + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N.$$

Das Destillationsproduct wird mit kaltem Alkohol digerirt, welcher das Formanilid löst; nach Verdunsten der alkoholischen Lösung wird der

[1]) Ann. Chem. Pharm. 170, 157. [2]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 5, 247. [3]) Ann. Chem. Pharm. 60, 310.

Digitized by Google

Rückstand mit Wasser ausgekocht; aus dem Filtrat scheidet sich das Formanilid in Krystallen ab.

In reichlicheren Mengen bildet sich Formanilid beim Erhitzen des sauren oxalsauren Anilins [1]), welches nach folgender Gleichung zerfällt:

$$\begin{matrix} COON\left\{\begin{matrix} H_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right. \\ COOH \end{matrix} = CO_2 + H_2O + \left.\begin{matrix} HCO \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Jedoch ist die Bildung von Nebenproducten, wie Oxanilid, Benzonitril, nicht zu vermeiden.

Das Formanilid kann am leichtesten rein durch Erhitzen von Anilin mit Ameisensäureäther, ganz analog der Darstellung des Formamids erhalten werden (A. W. Hofmann [2]).

Das Formanilid besitzt den Charakter einer schwachen Säure, da ein Wasserstoffatom durch Natrium leicht ersetzt wird. Beim Behandeln der wässerigen Lösung mit concentrirter Natronlauge entsteht Natriumformanilid, $\left.\begin{matrix} HCO \\ C_6H_5 \\ Na \end{matrix}\right\} N$, als undeutlich krystallisirende Masse, aus welcher mit Wasser leicht Formanilid regenerirt wird.

Mit verdünnten Säuren oder Alkalien erwärmt, zerfällt das Anilid in Ameisensäure und Anilin. Concentrirte Salzsäure wirkt wasserentziehend; bei der Destillation entsteht in geringer Menge Benzonitril nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} HCO \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N = H_2O + C_6H_5CN.$$

Concentrirte Schwefelsäure wirkt unter Bildung von Sulfanilsäure auf Formanilid ein, während die nascirende Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser zerfällt:

$$\left.\begin{matrix} HCO \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N + SO_2\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. = C_6H_4(NH_2)SO_2OH + CO + H_2O.$$

Durch Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf ein Gemenge von Formanilid und Anilin entsteht die S. 208 beschriebene Base, das Methenyldiphenyldiamin, $\left.\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ (CH)''' \\ H \end{matrix}\right\} N_2$.

---

[1]) A. W. Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1866, 435. [2]) Jahresber. d. Chem. 1865, 410.

Acetamid (syn. Acetylamid, Essigsäureamid).

Zusammensetzung: $C_2H_5ON = \left.\begin{matrix}(CH_3CO)'\\H_2\end{matrix}\right\} N$ oder CH_3CONH_2.

Das Acetamid bildet farblose, zerfliessliche Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht, in kaltem Aether gar nicht löslich sind; es schmilzt bei 78°, siedet bei 222°, besitzt ein specif. Gewicht von 1,11 bis 1,13 und einen eigenthümlichen Mäusegeruch.

Das Acetamid wurde zuerst durch Einwirkung von Ammoniak auf Essigäther und nachherige Destillation des Products dargestellt [1]. Nach Kündig [2] erhält man etwa ein Viertel der theoretischen Ausbeute an Acetamid, wenn man das durch Einleiten von Ammoniak in Eisessig erhaltene essigsaure Ammon der Destillation unterwirft; das über 190° Uebergehende ist ziemlich reines Amid, schon bei 160° zeigen sich Krystalle desselben im Kühler. — Auf gleichem Princip beruht die Darstellung des Acetamids durch Erhitzen eines innigen Gemenges von entwässertem essigsaurem Natron und Salmiak [3]; zuerst erfolgt Umsetzung in Chlornatrium und essigsaures Ammon, welches, wie oben, in Wasser und Acetamid zerlegt wird. — Dasselbe bildet sich ferner durch Einwirkung von Ammoniak resp. kohlensaurem Ammon auf Acetylchlorid, CH_3COCl, oder Essigsäureanhydrid, $\left.\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\right\} O$.

Eine interessante Bildungsweise des Acetamids sowie anderer Amide hat Letts [4] kennen gelehrt; erhitzt man fein gepulvertes Schwefelcyankalium mit Eisessig am Rückflusskühler, so entweicht Kohlenoxysulfid (secundär bilden sich Kohlensäure und Schwefelwasserstoff), während im Rückstande Acetamid neben essigsaurem Kali enthalten ist; die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$CNSK + 2CH_3COOH = COS + \left.\begin{matrix}CH_3CO\\H_2\end{matrix}\right\} N + CH_3COOK.$$

Als schwache Base vereinigt sich das Acetamid mit starken Säuren zu unbeständigen Verbindungen. Salzsaures Acetamid,

$$\left(\left.\begin{matrix}CH_3CO\\H_2\end{matrix}\right\} N\right)_2 HCl,$$

erhält man am besten dadurch, dass Salzsäuregas auf die Oberfläche einer abgekühlten Lösung des Amids in Aether-Alkohol geleitet wird; das sich ausscheidende Salz, welches in langen Nadeln krystallisirt, wird aus wenig Alkohol umkrystallisirt; bei längerem Stehen in alkoholischer oder wässe-

---

[1] Dumas, Leblanc und Malaguti, Ann. Chem. Pharm. **64**, 334.
[2] Ann. Chem. Pharm. **108**, 277. [3] Petersen, Ann. Chem. Pharm. **107**, 331.
[4] Berl. chem. Ges. **5**, 670.

Digitized by Google

riger Lösung zersetzt es sich unter Bildung von Salmiak. Beim Erhitzen des Salzes, am besten im Salzsäurestrom, erleidet dasselbe complicirte Zersetzungen, indem neben Acetylchlorid, Acetonitril und anderen Producten Diacetamid (vergl. dieses) entsteht.

Salpetersaures Acetamid, $\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} NHNO_3$, wird durch Verdunsten einer Lösung des Amids in concentrirter Salpetersäure in farblosen Krystallen erhalten, welche beim Erhitzen verpuffen.

Das Acetamid besitzt auch, gewissen Metallen gegenüber, schwach saure Eigenschaften. Quecksilberacetamid, $(CH_3CONH)_2Hg''$, erhält man durch Erwärmen einer wässerigen Acetamidlösung mit gefälltem Quecksilberoxyd und Verdunsten der Lösung im Vacuum in sechsseitigen, bei 195° schmelzenden Prismen. In alkoholischer Lösung wird die Verbindung durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzt, dagegen kann das Quecksilber durch Zink, sowie Cadmium ausgefällt, und so Acetamid regenerirt werden.

Silberacetamid, $\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ H \\ Ag \end{matrix}\right\} N$, wie das Quecksilbersalz mittelst frisch gefällten Silberoxyds dargestellt, krystallisirt in Schuppen.

Umwandlungen des Acetamids. Das Acetamid nimmt schon beim Kochen seiner wässerigen Lösung Wasser auf unter Bildung von essigsaurem Ammon; in gleicher Weise, nur leichter, bewirken Alkalien und Säuren diese Reaction. — Beim Erhitzen des Acetamids mit Phosphorsäureanhydrid entsteht durch Austritt eines Molecüls Wasser wesentlich Acetonitril, ausserdem in geringen Mengen Blausäure und Essigsäure. Die Hauptreaction vollzieht sich also nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = H_2O + CH_3CN.$$

Fünffach-Chlorphosphor wirkt nach Henke [1]) auf Acetamid unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Acetonitril und Dreifach-Chlorphosphor heftig ein; werden jedoch reine trockne Materialien angewandt, so findet fast gar keine Reaction [2]) statt; in Lösung von Chloroform scheidet sich unter Erwärmung salzsaures Acetamid ab, und bei der Destillation erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche ein Gemenge von Dreifach-Chlorphosphor, Phosphoroxychlorid und Acetonitril ist.

Chlorkohlenoxyd wirkt auf Acetamid bei 50° unter Bildung von Diacetylharnstoff ein nach der Gleichung:

$$COCl_2 + 2 \left.\begin{matrix} CH_3CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = 2HCl + CO(NHCH_3CO)_2.$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. **106**, 273. [2]) Wallach, Berl. chem. Ges. **8**, 304 und Ann. Chem. Pharm. **184**, 20.

Digitized by Google

Durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Acetamid entsteht Methylendisulfonsäure, $CH_2\begin{cases}SO_2OH\\SO_2OH\end{cases}$.

Acetamid vereinigt sich leicht schon in der Kälte mit Aldehyden [1]). Beim Erhitzen des Acetaldehyds mit dem Amid im geschlossenen Rohr erhält man die in Prismen krystallisirende Verbindung $(CH_3CONH)_2(CH_3CH)''$, deren Entstehung nach folgender Gleichung leicht verständlich ist:

$$CH_3COH + 2\left.\begin{matrix}CH_3CO\\H_2\end{matrix}\right\}N = H_2O + \left.\begin{matrix}(CH_3CO)_2\\(CH_3CH)\\H_2\end{matrix}\right\}N_2.$$

Mit Chloral vereinigt sich Acetamid zu einer aus Alkohol sowie Aether schön krystallisirenden Verbindung, $\left.\begin{matrix}CH_3CO\\H_2\end{matrix}\right\}NCCl_3COH$, welche bis zum Schmelzpunkt, 156°, erhitzt, eine tiefgehende Zersetzung erleidet. Wässerige Alkalien scheiden aus der Verbindung Chloroform ab.

Der Versuch, durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Acetamid ein Thioamid, $\left.\begin{matrix}CH_3CS\\H_2\end{matrix}\right\}N$, zu gewinnen, ist nicht gelungen, da die Reaction im geschlossenen Rohr erst gegen 200° beginnt und bei dieser Temperatur weiter geht; als Zersetzungsproducte treten Kohlenoxysulfid, Kohlenoxyd, Schwefel- und Cyanwasserstoff auf.

Abkömmlinge des Acetamids, welche durch Substitution von Amidwasserstoff entstehen.

Durch Eintritt eines Alkoholradicals an die Stelle eines Wasserstoffatoms des Amids entstehen Verbindungen, welche in ihrem Charakter dem Acetamid sehr nahe stehen, während Substitution dieses Wasserstoffs durch Säureradicale die Bildung von Di- resp. Tri-amiden veranlasst, welche in ihren chemischen Eigenschaften weit von dem ursprünglichen Amid abweichen; hier sind zunächst die ersteren abgehandelt.

Aethylacetamid [2]), $\left.\begin{matrix}CH_3CO\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, ist eine farblose, dicke Flüssigkeit, welche bei 205° (nach Linnemann bei 203 bis 204°) siedet, in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und aus der wässerigen Lösung

---

[1]) Wallach, Berl. chem. Ges. 5, 254. [2]) Wurtz, Ann. Chem. Pharm. 76, 334 und 88, 315.

Digitized by Google

durch Kalilauge abgeschieden wird. — Das Aethylacetamid wird durch Einwirkung von concentrirtem, wässerigem Aethylamin auf Essigäther erhalten (vergl. S. 27); ferner entsteht dasselbe durch gelindes Erwärmen von Cyansäureäthyläther und Eisessig unter Entwickelung von Kohlensäure nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CO\end{matrix}\right\}N + CH_3COOH = \left.\begin{matrix}CH_3CO\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N + CO_2.$$

Durch vorsichtige Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor [1]) auf Aethylacetamid, entsteht zunächst unter Bildung von Phosphoroxychlorid die nicht zu isolirende Verbindung $\left.\begin{matrix}CH_3CCl_2\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, welche unter Verlust eines Molecüls Salzsäure in den ebenfalls unbeständigen Körper

$$\left.\begin{matrix}(CH_3CCl)''\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$$

übergeht; aus 2 Mol. des letzteren bildet sich endlich das salzsaure Salz einer chlorhaltigen Base, $C_8H_{15}ClN_2 . HCl$. Diese successiven Reactionen werden durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

$$\left.\begin{matrix}CH_3CO\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N + PCl_5 = POCl_3 + \left.\begin{matrix}CH_3CCl_2\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N.$$

$$\left.\begin{matrix}CH_3CCl_2\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N = HCl + \left.\begin{matrix}(CH_3CCl)''\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N.$$

$$2\left.\begin{matrix}CH_3CCl\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N = C_8H_{15}ClN_2 . HCl.$$

Die chlorhaltige Base selbst, $C_8H_{15}ClN_2$, eine ölige, leicht zersetzbare Flüssigkeit, geht durch Behandeln mit festem Kalihydrat unter Verlust von Salzsäure und Bildung von Essigsäure in die einsäurige Base, $C_6H_{14}N_2$, über, welche als Aethenyldiäthyldiamin (Aethenyldiäthylamidin Wallach's), $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)'''\\(C_2H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2$, aufzufassen ist (über Aethenylbasen mit aromatischen Radicalen s. S. 209 und 251). Folgende Gleichung erläutert die Entstehung der Base:

$$C_8H_{15}ClN_2 + 2KOH = C_6H_{14}N_2 + KCl + CH_3COOK.$$

---

[1]) Wallach u. M. Hoffmann, Ann. Chem. Pharm. **184**, 109.

Digitized by Google

Derivate des Acetamids mit aromatischen Radicalen.

Das Acetanilid, $\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, nebst seinen durch Substitution im Radical C_6H_5 abgeleiteten Derivaten gehört zu den bestuntersuchten Abkömmlingen des Acetamids. Die grosse Zahl der hierher gehörigen Verbindungen (auch Acetnaphtalid etc.) kann nur in möglichster Kürze abgehandelt werden. Diese Acetverbindungen entstehen allgemein durch Einwirkung von Chloracetyl oder Eisessig auf aromatische Amine; sie sind in Wasser entweder schwer oder gar nicht, in Alkohol meist leicht löslich. Dieselben haben besonderes Interesse dadurch, dass aus ihnen durch glatte Zersetzungen eine grosse Zahl von Aminen darstellbar ist, welche in früheren Abschnitten beschrieben sind.

Acetanilid[1], Phenylacetamid, $\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$.

Dasselbe krystallisirt in farblosen, glänzenden, rhomboëdrischen Tafeln, schmilzt bei 112 bis 113°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in heissem Wasser; es siedet unverändert bei 292°.

Zur Darstellung desselben erhält man ein Gemisch gleicher Mengen Anilin und Eisessig zwei Tage lang im Sieden und destillirt sodann; durch Umkrystallisiren aus Alkohol, auch durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff, ist das Acetanilid leicht rein zu erhalten.

Chemisches Verhalten des Acetanilids. Das eine Wasserstoffatom des Acetanilids kann, wenn auch schwierig, durch Metalle ersetzt werden; durch Schmelzen desselben mit Quecksilberoxyd entsteht die Verbindung $\left(\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N\right)_2 Hg$, welche kleine, bei 215° schmelzende Krystalle bildet. — Durch Kochen mit Schwefelsäure wird Acetanilid glatt in Essigsäure und Anilin gespalten, ebenso durch Alkalien.

Salpetrige Säure, in eine Lösung desselben in Eisessig eingeleitet, bildet das höchst unbeständige Nitrosoacetanilid[2], $\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ C_6H_5 \\ NO \end{matrix}\right\} N$. — Die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor[3] ist ziemlich complicirt, analog der auf Aethylacetamid (S. 449). Zuerst entsteht,

---

[1]) Gerhardt, Ann. Chem. Pharm. 87, 164. Merz und Weith, Berl. chem. Ges. 2, 432. [2]) O. Fischer, Berl. chem. Ges. 9, 464. [3]) Vergl. Wallach u. Hoffmann, Ann. Chem. Pharm. 184, 86 ff.; auch Lippmann, Berl. chem. Ges. 7, 541.

Digitized by Google

wenn die Temperatur nicht zu hoch steigt, unter Bildung von Phosphoroxychlorid der in sehr unbeständigen Prismen krystallisirende Körper, $\left.\begin{matrix}CH_3CCl_2\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, welcher leicht unter Verlust eines Moleculs Salzsäure in die ebenfalls unbeständige Verbindung $\left.\begin{matrix}(CH_3CCl)''\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N$ übergeht. Letztere endlich wird beim Erwärmen in das salzsaure Salz einer chlorhaltigen Base, $C_{16}H_{15}ClN_2$, umgewandelt nach der Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}CH_3CCl\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N = C_{16}H_{15}ClN_2 \,.\, HCl.$$

Sowohl aus diesem Salz, als aus der ursprünglichen Verbindung entsteht durch Einwirkung von Anilin die S. 209 beschriebene Base, das Aethenyldiphenyldiamin; dasselbe bildet sich auch bei directer Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Acetanilid (Lippmann).

Substitutionsproducte des Acetanilids sind in grosser Zahl theils aus dem Acetanilid durch Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure etc., theils durch Erhitzen von substituirten Anilinen mit Eisessig, resp. Chloracetyl, dargestellt worden; die Substitution erstreckt sich vorwiegend auf Wasserstoffatome des Radicals Phenyl. Durch Ersatz eines derselben ist die Möglichkeit der Existenz drei isomerer Verbindungen gegeben, welche, entsprechend der bisher gebrauchten Bezeichnungsweise, als Ortho-, Meta- und Para-Verbindungen unterschieden werden.

Orthoacetchloranilid [1]), $\left.\begin{matrix}CH_3CO\\C_6H_4Cl\\H\end{matrix}\right\}N$, aus Orthochloranilin und Eisessig erhalten, bildet bei 88° schmelzende Krystalle; Metacetchloranilid, entsprechend aus Metachloranilin dargestellt, krystallisirt in Nadeln, welche bei 72,5° schmelzen. — Paracetchloranilid [2]) entsteht durch Einleiten von Chlor in eine gesättigte wässerige Acetanilidlösung; die ausgeschiedenen Krystalle werden nach dem Waschen mit kaltem Wasser aus heissem umkrystallisirt; sie schmelzen bei 172,5°; durch Erhitzen mit Kalilauge erhält man neben essigsaurem Kalium Parachloranilin (S. 138). — Durch länger fortgesetztes Einleiten von Chlor werden die obigen Krystalle, indem sie eine weichere Beschaffenheit annehmen, in Acetdichloranilid [3]), $\left.\begin{matrix}CH_3CO\\C_6H_3Cl_2\\H\end{matrix}\right\}N$, übergeführt; dasselbe liefert, mit Kalihydrat erhitzt, β-Dichloranilin (S. 142). Durch

---

[1]) Beilstein u. Kuhlberg, Berl. chem. Ges. 8, 693. [2]) Mills, Ann. Chem. Pharm. 121, 281. [3]) Griess, Ann. Chem. Pharm. 121, 268.

Digitized by Google

Erhitzen von zwei isomeren Dichloranilinen (Schmelzpunkt 63^0 und $71,5^0$) mit Eisessig sind zwei weitere Acetdichloranilide erhalten, jedoch nicht näher beschrieben.

Orthoacetbromanilid[1]), $\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ C_6H_4Br \\ H \end{matrix}\right\} N$, durch Einwirkung von Chloracetyl auf Orthobromanilin dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, bei 99^0 schmelzenden Nadeln. — Paracetbromanilid[2]), wie die Orthoverbindung aus Parabromanilin oder durch Schütteln einer kalten wässerigen Acetanilidlösung mit Brom dargestellt, bildet Nadeln, welche bei 165^0 schmelzen; es liefert mit Kalihydrat Parabromanilin (S. 143). — Acetdibromanilid[3]), $\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ C_6H_3Br_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$, durch Einwirkung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Acetanilid (unter Wasser), auch durch Erhitzen von α-Dibromanilin (S. 145) mit Eisessig entstehend, bildet glänzende, bei 146^0 schmelzende Krystalle.

Acettribromanilid[4]), $\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ C_6H_2Br_3 \\ H \end{matrix}\right\} N$, durch kurzes Erwärmen eines Gemisches von Chloracetyl und Tribromanilin (S. 147) erhalten, krystallisirt in langen weissen, bei 232^0 schmelzenden Nadeln.

Acetnitranilid, $\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ C_6H_4NO_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$. Von dieser Mononitroverbindung sind die drei Isomeren bekannt, welche dem Meta-, Para- und Orthonitranilin entsprechen.

Orthoacetnitranilid[5]), durch Einwirkung von Chloracetyl auf Orthonitranilin (Schmelzpunkt $71,5^0$) erhalten, bildet gelbliche, bei 92 bis 93^0 schmelzende Blätter oder Nadeln, welche in Wasser, Alkohol, Chloroform sehr leicht löslich sind; interessant ist das Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff (aus Zinn und Eisessig); nicht nur das Radical NO_2 wird reducirt, auch der Sauerstoff des Acetyls wird entfernt, so dass eine Aethenylverbindung, das Aethenylorthophenylendiamin (vergl. S. 251), entsteht.

Paracetnitranilid[6]) wird durch Eintragen von Acetanilid in kalte rauchende Salpetersäure dargestellt (gleichzeitig bildet sich Orthoacetnitranilid in kleinen Mengen); durch Zusatz von Wasser fällt jenes

---

1) Körner, Jahresber. d. Chem. 1875, 342. 2) Mills, Ann. Chem. Pharm. 121, 281. 3) Griess, Ann. Chem. Pharm. 121, 267 und Remmers, Berl. chem. Ges. 7, 348. 4) Remmers, daselbst S. 350. 5) Hübner und Rudolph, Berl. chem. Ges. 8, 471. 6) A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 121, 281.

Digitized by Google

aus und wird durch Umkrystallisiren leicht gereinigt; es schmilzt bei 207° (Rudnew); bei längerem Erhitzen mit Aetzkali liefert dasselbe Paranitrophenol vom Schmelzpunkt 114°. Durch Einwirkung nascirenden Wasserstoffs [1]) (aus Zinn und Salzsäure) wird Paraphenylendiamin als salzsaures Salz erhalten.

Metacetnitranilid [2]) ist durch Zusammenreiben von Metanitranilin (Schmelzpunkt 110°) mit Chloracetyl, nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in hellgelben, glänzenden, bei 141 bis 143° schmelzenden Blättchen gewonnen worden.

Acetdinitranilid [3]), $\left.\begin{array}{r}CH_3CO\\ C_6H_3(NO_2)_2\\ H\end{array}\right\}N$, wird durch allmäliges Eintragen von Acetanilid (1 Thl.) in ein Gemisch von 5 Thln. rauchender Salpetersäure und 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure, Fällen der Lösung mit eiskaltem Wasser und Umkrystallisiren aus heissem Wasser in reinem Zustande dargestellt; es bildet lange, fast farblose Nadeln, welche in Alkohol leicht löslich sind und bei 120° schmelzen. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali erhält man bei 175° schmelzendes Dinitroanilin (vergl. S. 157).

Orthoacetchlornitranilid, $\left.\begin{array}{r}CH_3CO\\ C_6H_3ClNO_2\\ H\end{array}\right\}N$, durch Behandlung von Orthoacetchloranilid (s. oben S. 451) mit kalter Salpetersäure erhalten, bildet bei 153 bis 154° schmelzende Krystalle. Andere, mit dieser isomere, Verbindungen sind nicht näher beschrieben.

Paracetbromnitranilid [4]), $\left.\begin{array}{r}CH_3CO\\ C_6H_3BrNO_2\\ H\end{array}\right\}N$, krystallisirt in durchsichtigen, schwefelgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 104°, wird durch Behandeln von Paracetbromanilid (S. 452) mit concentrirter Salpetersäure dargestellt; durch Erhitzen mit Kali entsteht Bromnitranilin (Schmelzpunkt 111°) vergl. S. 161.

Acetdibromnitranilid [5]), $\left.\begin{array}{r}CH_3CO\\ C_6H_2Br_2NO_2\\ H\end{array}\right\}N$, bildet gelbe, bei 209° schmelzende Nadeln; es entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Acetdibromanilid (S. 452). Beim Erhitzen mit Kalihydrat wird Dibromnitrophenol, $C_6H_2Br_2NO_2OH$, durch Ammoniak (bei 150°) Dibromnitranilin (Schmelzpunkt 123°) gebildet.

---

[1]) Hobrecker, Berl. chem. Ges. 5, 920. [2]) V. Meyer u. Stüber, Berl. chem. Ges. 4, 960. [3]) Rudnew, Zeitschr. Chem. 1871, 202. [4]) Hübner und Retschy, Berl. chem. Ges. 6, 796. [5]) Remmers, Berl. chem. Ges. 7, 349.

Digitized by Google

Derivate des Acetanilids, entstanden durch Substitution des einen Anilidwasserstoffatoms, sind ebenfalls dargestellt: Methylacetanilid [1]), $\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N$, bildet sich neben salzsaurem Methylanilin durch Einwirkung von Chloracetyl auf Methylanilin (S. 177); aus der wässerigen Lösung scheidet sich das Methylacetanilid in schönen, bei 104° schmelzenden Nadeln ab; es siedet zwischen 240 und 250°.

Phenylacetanilid [2]), Diphenylacetamid, $\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix}\right\} N$, ist durch Einwirkung von Acetylchlorid auf in Benzol gelöstes Diphenylamin in perlglänzenden, bei 99,5° schmelzenden Tafeln erhalten worden.

Acettoluidid, Tolylacetamid, $\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ C_6H_4CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} N$, und Derivate.

Wie das Anilin und seine Substitutionsproducte den Ausgangspunkt bilden zur Darstellung des Acetanilids etc., so die isomeren Toluidine und ihre Abkömmlinge zur Gewinnung der Acettoluidide und ihrer Derivate. Entsprechend den drei bekannten Toluidinen (S. 214, 218 und 229) sind drei Acettoluidide dargestellt, von welchen zahlreiche Substitutionsproducte abgeleitet werden können; wird ein Wasserstoffatom des Acetamids durch das dem Radical Tolyl, $(C_6H_4CH_3)'$, isomere Benzyl, $(C_6H_5CH_2)'$, ersetzt, so entsteht das Benzylacetamid. Die Eigenschaften, das chemische Verhalten aller dieser Körper sind denen des Acetanilids etc. sehr ähnlich.

Ortho-acettoluidid [3]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ CH_3CO \\ H \end{matrix}\right\} N$, durch Erhitzen von Orthotoluidin (S. 214) mit Eisessig erhalten, bildet kleine, bei 65° schmelzende, in Wasser schwer lösliche Nadeln; es siedet bei 304°.

Paracettoluidid [4]), zuerst als Nebenproduct bei Destillation des rohen, mit Eisen und Essigsäure gewonnenen Anilins beobachtet, wird rein dargestellt durch Erhitzen von Paratoluidin (S. 218) mit Eisessig; es bildet lange, bei 145,5° schmelzende Nadeln. Von etwa beigemengtem Acetanilid ist das Acettoluidid leicht wegen seiner Schwerlöslichkeit in verdünnter Essigsäure zu befreien.

Metacettoluidid, wie seine Isomeren dargestellt, bildet Krystalle, welche bei 106° schmelzen.

---

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 7, 525. [2]) Merz u. Weith, Berl. chem. Ges. 6, 1511. [3]) Beilstein u. Kuhlberg, Zeitschr. Chem. 1870, 103. [4]) Jahresber. d. Chem. 1863, 428 u. 1864, 427.

Digitized by Google

Paracetnitrotoluidid[1], $\left.\begin{matrix}(C_6H_3NO_2CH_3)\\CH_3CO\\H\end{matrix}\right\}N$, durch Eintragen von Paracettoluidid in concentrirte Salpetersäure, Ausfällen mit Eiswasser und Waschen mit Ammoniak erhalten, bildet citronengelbe, bei 92° schmelzende Nadeln. Durch alkoholische Kalilauge wird α-Nitroparatoluidin (S. 222) gewonnen.

Metacetnitrotoluidid[2], durch Auflösen des Metacettoluidids in concentrirter Salpetersäure dargestellt, krystallisirt in kleinen, bei 196 bis 197° schmelzenden Nadeln.

Benzylacetamid[3] (Acetbenzylid), $\left.\begin{matrix}(CH_2C_6H_5)\\CH_3CO\\H\end{matrix}\right\}N$, wird durch Erhitzen eines Gemenges von Benzylamin und Eisessig erhalten; das über 250° Destillirende erstarrt zu strahligen, bei 30° schmelzenden Nadeln, welche blumenartig riechen, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Acetylderivate des Xylidins und seiner Homologen.

Das aus dem Xylidin (vergl. S. 239) sich ableitende Acetxylidid und seine Derivate werden in derselben Weise, wie das Acetanilid etc. dargestellt. Acetxylidid[4], $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\CH_3CO\\H\end{matrix}\right\}N$, durch mehrtägiges Erhitzen von etwa gleichen Mengen Xylidin und Eisessig erhalten, bildet, aus heissem Wasser krystallisirt, lange, bei 112 bis 113° schmelzende Nadeln, ist in Alkohol und Aether leicht löslich.

Acetbromxylidid, $\left.\begin{matrix}C_8H_8Br\\CH_3CO\\H\end{matrix}\right\}N$, durch Schütteln der wässerigen Lösung von Acetxylidid mit Bromwasser als röthlicher Niederschlag entstehend, wird aus heissem Wasser in weissen Nadeln erhalten.

Acetdibromxylidid bildet sich auf dieselbe Weise bei Anwendung der berechneten Menge Brom in weissen, in Wasser unlöslichen Nadeln.

Acetmesidid[5], $\left.\begin{matrix}C_9H_{11}\\CH_3CO\\H\end{matrix}\right\}N$, durch Einwirkung von Chloracetyl oder Eisessig auf Mesidin (vergl. S. 241) erhalten, bildet dünne, bei

[1]) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 155, 23. [2]) Beilstein u. Kuhlberg, Zeitschr. Chem. 1870, 417. [3]) Strakosch, Berl. chem. Ges. 5, 697. [4]) Genz, Berl. chem. Ges. 2, 686 und 3, 225. [5]) Biedermann u. Ledoux, Berl. chem. Ges. 8, 58. Ladenburg, daselbst 7, 1134.

Digitized by Google

214° schmelzende, sublimirbare Prismen. Durch Einwirkung von starker Salpetersäure entsteht das Acetnitromesidid, $\left.\begin{matrix}C_9H_{10}NO_2\\CH_3CO\\H\end{matrix}\right\}N$, welches auch aus Nitromesidin (S. 242) durch Chloracetyl erhalten wird; es bildet seideglänzende, bei 188° (182° Biedermann u. Ledoux) schmelzende Nadeln. Acetdinitromesidid, $\left.\begin{matrix}C_9H_9(NO_2)_2\\CH_3CO\\H\end{matrix}\right\}N$, aus heissem Alkohol in weissen, bei 275° schmelzenden Nadeln krystallisirend, wird durch Einwirkung eines Gemisches von concentrirter Schwefel- und Salpetersäure auf Acetnitromesidid dargestellt; durch Erhitzen mit Salzsäure (auf 160°) entsteht Dinitromesidin (S. 243).

Acetylabkömmlinge des Phenylendiamins und seiner Homologen.

Dieselben bilden sich auf ganz ähnliche Weise, wie die der Monamine. Diacetoparaphenylendiamin[1], $\left.\begin{matrix}C_6H_4\\(CH_3CO)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, durch Erhitzen von Paraphenylendiamin (S. 253) mit Eisessig erhalten, krystallisirt in harten, bei 295° schmelzenden Octaëdern. Durch vorsichtige Einwirkung von Salpetersäure (in überschüssigem Eisessig gelöst) bildet sich Diacetomononitroparaphenylendiamin, $\left.\begin{matrix}C_6H_3NO_2\\(CH_3CO)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, in gelben, bei 184° schmelzenden Nadeln, welche durch gelindes Erwärmen mit Natronlauge Nitroparaphenylendiamin (S. 254) liefern.

Diacetometaphenylendiamin[2], gleich der isomeren Paraverbindung aus Metaphenylendiamin (S. 255) erhalten, krystallisirt aus wässerigem Alkohol in harten, bei 191° schmelzenden Prismen. Das Mononitroderivat, durch Eingiessen der eisessigsauren Lösung der Diacetverbindung in starke Salpetersäure gewonnen, bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 246°. Durch gelindes Erwärmen mit Natronlauge erhält man Nitrometaphenylendiamin (S. 256), durch längeres Erhitzen Amidonitrophenol (S. 168).

Monacettoluylendiamin[3], $\left.\begin{matrix}C_6H_3CH_3\\CH_3CO\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$, entsteht durch Erhitzen von 1 Mol. α-Toluylendiamin (vergl. S. 259) mit 1 bis 2 Mol. Eisessig; es bildet hellgelbe, bei 159° schmelzende Prismen.

---

[1]) Biedermann u. Ledoux, Berl. chem. Ges. 7, 1533. [2]) Barbaglia, Berl. chem. Ges. 7, 1258. [3]) Tiemann, Berl. chem. Ges. 3, 221.

Digitized by Google

Diacettoluylendiamin[1]), $\left.\begin{array}{r}C_6H_3CH_3\\(CH_3CO)_2\\H_2\end{array}\right\}N_2$, bei Anwendung eines Ueberschusses von Eisessig aus α-Toluylendiamin entstehend, krystallisirt aus heissem Wasser in langen, bei 221° schmelzenden Nadeln. Durch Eintragen der Verbindung in kalte rauchende Salpetersäure erhält man Diacetnitrotoluylendiamin[2]) in weissen, bei 253° schmelzenden Nadeln, welche am besten aus Aceton umkrystallisirt werden.

Diacetmesitylendiamin[3]), $\left.\begin{array}{r}C_9H_{10}\\(CH_3CO)_2\\H_2\end{array}\right\}N_2$, aus dem Mesitylendiamin (S. 265) durch Erhitzen mit Eisessig erhalten, krystallisirt in sublimirbaren, über 300° schmelzenden Nadeln.

Acetamidodiphenyl[4]), $\left.\begin{array}{r}(C_{12}H_9)'\\CH_3CO\\H\end{array}\right\}N$.

Dasselbe wird durch Erhitzen des Amidodiphenyls (vergl. S. 304) mit Eisessig gewonnen; es bildet lange, bei 167° schmelzende Nadeln. — Diacetbenzidin[5]) (Diacetodiamidodiphenyl), $\left.\begin{array}{r}C_{12}H_8\\(CH_3CO)_2\\H_2\end{array}\right\}N_2$, krystallisirt in weissen, bei 300° schmelzenden Nadeln, entsteht durch mehrstündiges Kochen des Benzidins (s. S. 307) mit Eisessig; durch Behandeln mit kalter rauchender Salpetersäure wird es in Diacetdinitrobenzidin umgewandelt.

Acetnaphtalid, Naphtylacetamid, $\left.\begin{array}{r}CH_3CO\\C_{10}H_7\\H\end{array}\right\}N$.

Von dieser Verbindung existiren zwei isomere Modificationen, welche dem α- und β-Naphtylamin (S. 352 und 354) entsprechen.

α-Acetnaphtalid[6]), wird durch lange fortgesetztes Kochen von α-Naphtylamin mit Eisessig erhalten, krystallisirt in blassrothen, bei 159° schmelzenden Nadeln, ist in kaltem Wasser unlöslich. Durch vorsichtige Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das in Eisessig ge-

---

[1]) Tiemann, daselbst. Koch, Compt. rend. 68, 1568. [2]) Ladenburg, Berl. chem. Ges. 8, 1211. [3]) Ladenburg, daselbst S. 678. [4]) Osten, Berl. chem. Ges. 7, 173. [5]) Strakosch, Berl. chem. Ges. 5, 236. [6]) Rother, Zeitschr. Chem. 1871, 722. Andreoni u. Biedermann, Berl. chem. Ges. 6, 342. Liebermann, Ann. Chem. Pharm. 183, 220.

Digitized by Google

löste Acetnaphtalid bilden sich zwei isomere Acetnitronaphtalide,

$$\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ C_{10}H_6NO_2 \\ H \end{matrix}\right\} N,$$

welche bisher nicht vollständig getrennt werden konnten. Das homogene Gemenge, welches aus gelben, bei 171° schmelzenden Nadeln besteht, wird durch gelindes Erwärmen mit Kalilauge in zwei Nitronaphtylamine (α und β), durch längeres Kochen in zwei scharf zu trennende Nitronaphtole, $C_{10}H_6(NO_2)OH$, vom Schmelpunkt 164° und 128° umgewandelt.

Acetdinitronaphtalid[1], $\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ C_{10}H_5(NO_2)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$, wird durch Erwärmen einer Lösung von Acetnaphtalid in Eisessig mit rauchender Salpetersäure bis zur schwachen Gasentwicklung dargestellt; sublimirt, bildet es feine, gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 247°. Durch Erhitzen mit Ammoniak auf 140° entsteht Dinitronaphtylamin (S. 357).

Acetbromnaphtalid, $\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ C_{10}H_6Br \\ H \end{matrix}\right\} N$, durch Eintröpfeln von Brom zu Schwefelkohlenstoff, in welchem Acetnaphtalid suspendirt ist, erhalten, krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln, welche bei 192° schmelzen. — Durch Einwirkung von Salpetersäure auf das in Eisessig gelöste Acetbromnaphtalid bildet sich Acetbromnitronaphtalid[2]) in hellgelben, bei 232° schmelzenden Nadeln; durch Erhitzen desselben mit alkoholischem Ammoniak auf 160° entsteht Bromnitronaphtylamin (S. 356).

β-Acetnaphtalid[3]), durch Erhitzen von β-Naphtylamin (S. 354) mit Eisessig gewonnen, krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden, bei 132° schmelzenden Blättern.

Derivate des Acetamids, welche durch Substitution des Wasserstoffs im Säureradicale entstehen.

Das Monochloracetamid[4]), $\left.\begin{matrix} CH_2ClCO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, wird durch Einwirkung starken wässerigen Ammoniaks auf Monochloressigäther oder durch Einleiten von Ammoniakgas in denselben erhalten; im ersteren Falle

[1]) Liebermann u. Hammerschlag, Ann. Chem. Pharm. **183**, 273. [2]) Liebermann, daselbst 260. [3]) Liebermann, daselbst 267. [4]) Wilm, Ann. Chem. Pharm. **102**, 110.

lässt man beide Flüssigkeiten auf einander geschichtet stehen; das Amid scheidet sich in dicken Prismen aus, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, bei 119,5° schmelzen, bei 116° erstarren und bei 224 bis 225° sieden. — Wird bei der Darstellung alkoholisches Ammoniak angewendet, so entstehen durch Elimination des Chlors andere Producte (s. unten Glycocollamid).

Das Monochloracetamid wird auch durch Einwirkung von trocknem Ammoniak auf Monochloracetylchlorid gewonnen nach der Gleichung:

$$CH_2ClCOCl + 2NH_3 = NH_4Cl + \left.\begin{matrix}CH_2ClCO\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Von dem gleichzeitig entstandenen Salmiak trennt man das Amid durch Behandeln des Products mit absolutem Alkohol.

Die durch Kochen der wässerigen Amidlösung mit Quecksilberoxyd erhaltene Verbindung, $(CH_2ClCONH)_2Hg$, bildet lange, dünne, in kaltem Wasser kaum lösliche Nadeln.

Chloracetanilid [1]) (Phenylchloracetamid), $\left.\begin{matrix}CH_2ClCO\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ (isomer mit den Acetchloraniliden S. 451), durch Einwirkung von Chloracetylchlorid, $CH_2ClCOCl$, auf Anilin erhalten, krystallisirt in feinen, bei 97° schmelzenden, sublimirbaren Nadeln, welche in Wasser schwer, in Aether leicht löslich sind.

Chloracettoluidid [2]), $\left.\begin{matrix}CH_2ClCO\\C_6H_4CH_3\\H\end{matrix}\right\}N$, ist bei Anwendung von Toluidin in analoger Weise dargestellt und bildet prismatische, bei 162° schmelzende, in Wasser fast unlösliche Nadeln.

Dichloracetamid [3]), $\left.\begin{matrix}CHCl_2CO\\H_2\end{matrix}\right\}N$, wird am zweckmässigsten aus dem Dichloressigäther mittelst wässerigen Ammoniaks dargestellt; dasselbe krystallisirt in rhombischen Säulen, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, bei 94,5° schmelzen und bei 233 bis 234° sieden. — Fünffach-Chlorphosphor [4]), PCl_5, wirkt auf das Dichloracetamid unter Entwickelung von Salzsäure ein; der entstehende, schön krystallisirende, jedoch unbeständige Körper ist nach der Formel:

$$C_2HCl_3NOP = \left.\begin{matrix}(CCl_2HCCl)''\\(POCl_2)'\end{matrix}\right\}N$$

zusammengesetzt (vergl. das Verhalten des Trichloracetamids).

---

[1]) Tomasi, Berl. chem. Ges. 6, 569; auch P. Meyer, daselbst 8, 1154. [2]) Tomasi, daselbst. [3]) Geuther und Fischer, Jahresber. d. Chem. 1864, 317. [4]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. 184, 28.

Digitized by Google

Trichloracetamid, $\left.\begin{matrix}CCl_3CO\\H_2\end{matrix}\right\}N$, wird, wie die beiden chlorärmeren Amide, am besten aus dem Trichloressigäther durch langsame Einwirkung von wässerigem Ammoniak gewonnen. Cloëz [1]), welcher zuerst diese Bildungsweise beobachtete, fand auch, dass das Amid durch Behandlung von Perchlorameisenäther, $ClCOOC_2Cl_5$, mit Ammoniak entstehe. Malaguti [2]) bewies die Bildung desselben aus Trichloracetychlorid, CCl_3COCl, Perchloräthyläther, $\left.\begin{matrix}C_2Cl_5\\C_2Cl_5\end{matrix}\right\}O$, und aus Perchloressigäther, $CCl_3COOC_2Cl_5$, durch die Einwirkung von Ammoniak.

Das Trichloracetamid bildet luftbeständige, rhombische Säulen, welche in Wasser sehr schwer, in Alkohol sowie Aether leicht löslich sind; es schmilzt bei 136°, siedet bei 238 bis 239° [3]).

Durch Erwärmen mit wässerigem Ammoniak, sowie mit verdünnter Salpetersäure nimmt das Amid 1 Molecül Wasser auf und geht in trichloressigsaures Ammon über. Alkalien bewirken beim Erhitzen unter Ammoniakentwicklung Bildung von trichloressigsaurem Salz, welches unter Abspaltung von Chloroform weiter in kohlensaures Salz zerlegt wird. — Mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, zerfällt Trichloracetamid in saures kohlensaures Ammon und Chloroform:

$$\left.\begin{matrix}CCl_3CO\\H_2\end{matrix}\right\}N + 2H_2O = CCl_3H + CO\left\{\begin{matrix}ONH_4\\OH\end{matrix}\right. .$$

Durch Einwirkung feuchten Chlors auf das Amid entsteht (nach Cloëz) Chloracetamsäure, C_2HCl_4NO, welche wohl als Trichloracetamid, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch Chlor vertreten ist, aufgefasst werden muss:

$$\left.\begin{matrix}CCl_3CO\\H\\Cl\end{matrix}\right\}N.$$

Diese schwach saure Verbindung krystallisirt in Nadeln, welche in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich sind.

Die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor [4]) auf Trichloracetamid ist höchst bemerkenswerth; beim Erwärmen gleicher Molecüle findet lebhafte Reaction statt; Salzsäure und geringe Mengen Chlor entweichen; das mit Petroleumäther gewaschene Product besitzt die Zusammensetzung C_2Cl_6NPO und bildet eine weisse, zwischen 70 und 80° schmelzende Krystallmasse, welche unzersetzt bei 255 bis 259° siedet, jedoch sich beim Aufbewahren schnell zersetzt. Nach ihrer Entstehung ist die Verbindung als Tetrachloräthylidenimid-Chlorphosphoryl, $\left.\begin{matrix}(CCl_3CCl)''\\(POCl_2)'\end{matrix}\right\}N$,

---

1) Ann. Chem. Pharm. **60**, 260. 2) Compt. rend. **21**, 291. **22**, 853. 3) Bischopink, Berl. chem. Ges. **6**, 731. 4) Wallach, Berl. chem. Ges. **8**, 305 und Ann. Chem. Pharm. **184**, 23.

Digitized by Google

aufzufassen. Folgende Gleichungen erläutern die Bildung dieses interessanten Körpers:

I.

$$\left.\begin{matrix}CCl_3CO\\ H_2\end{matrix}\right\} N + PCl_5 = \underbrace{CCl_3CCl_2NH(POCl_2)}_{\text{Hypothetische Verbindung.}} + HCl.$$

II.

$$CCl_3CCl_2NH(POCl_2) = \left.\begin{matrix}(CCl_3CCl)''\\ (POCl_2)'\end{matrix}\right\} N + HCl.$$

Phenyltrichloracetamid[1], $\left.\begin{matrix}CCl_3CO\\ C_6H_5\\ H\end{matrix}\right\} N$, ist durch Einwirkung von Anilin auf Trichloracetylchlorid dargestellt worden; es bildet silberglänzende, in Wasser unlösliche Schuppen, welche bei 82° (94° Tomasi) schmelzen. Durch Kochen mit rauchender Salpetersäure entsteht Dinitrophenyltrichloracetamid, $\left.\begin{matrix}CCl_3CO\\ C_6H_3(NO_2)_2\\ H\end{matrix}\right\} N$, in gelben, bei 118° schmelzenden Nadeln.

Während Mono- und Tribromacetamid noch nicht dargestellt sind, ist Dibromacetamid, $\left.\begin{matrix}CHBr_2CO\\ H_2\end{matrix}\right\} N$, aus Dibromessigäther mittelst Ammoniak[2] in langen, spröden, bei 156° schmelzenden Nadeln erhalten worden.

Von den Jodsubstitutionsproducten ist das Monojodacetamid,

$$\left.\begin{matrix}CH_2JCO\\ H_2\end{matrix}\right\} N,$$

durch Einwirkung[3] von Jodkalium auf eine alkoholische Lösung von Monochloracetamid in weissen, ziemlich unbeständigen Prismen erhalten worden; das Dijodacetamid, $\left.\begin{matrix}CHJ_2CO\\ H_2\end{matrix}\right\} N$, aus dem Dijodessigäther durch Ammoniak dargestellt, bildet eine blassgelbe, in Wasser schwer lösliche Krystallmasse.

Cyanacetamid[4], $\left.\begin{matrix}CH_2CNCO\\ H_2\end{matrix}\right\} N$, wird durch Eindunsten von mit Ammoniak versetztem Cyanessigäther in Krystallen vom Schmelzpunkt 105° erhalten.

---

[1]) Judson, Berl. chem. Ges. 3, 783; Tomasi, daselbst 7, 129. [2]) Schäffer, Berl. chem. Ges. 4, 369. [3]) Menschutkin u. Jermolajeff, Berl. chem. Ges. 3, 988. [4]) van t'Hoff, Berl. chem. Ges. 7, 1383.

Glycolamid (Glycolsäureamid), $\left.\begin{matrix} CH_2OHCO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$ (isomer mit Glycocoll, CH_2NH_2COOH), bildet verzweigte, dem Salmiak ähnliche Krystalle, welche bei 120° schmelzen, in Wasser leicht (mit schwach saurer Reaction), in Alkohol schwer löslich sind. Dasselbe ist auf verschiedene Weise dargestellt worden, zuerst durch Erhitzen von saurem tartron-(oxymalon)-saurem Ammoniak [1]), welches, im Oelbade auf 150° erwärmt, unter Kohlensäureentwickelung schmilzt und in glycolsaures Ammon übergeht; dieses liefert nach längerem Erhitzen unter Verlust eines Molecüls Wasser Glycolamid. Die beiden Reactionen finden ihren Ausdruck in folgender Gleichung:

$$CH(OH)\left\{\begin{matrix} COOH \\ COONH_4 \end{matrix}\right. = CO_2 + H_2O + \left.\begin{matrix} CH_2OHCO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Ferner entsteht Glycolamid durch Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf Glycolid (Dessaignes) durch directe Vereinigung:

$$CH_2OCO + NH_3 = \left.\begin{matrix} CH_2OHCO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Heintz [2]) hat das Amid aus Glycolsäureäthyläther mittelst Ammoniak dargestellt. — Durch wässerige Salzsäure wird das Glycolamid leicht unter Aufnahme von Wasser in Glycolsäure und Ammoniak zerlegt; mit Salzsäuregas auf 130° erhitzt, zerfällt es in Glycolid und Ammoniak.

Glycoläthylamid [3]), $\left.\begin{matrix} CH_2OHCO \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, durch Erwärmen des Glycolsäureäthers mit alkoholischem Aethylamin entstehend, bleibt beim Verdunsten als Syrup zurück, welcher, vorsichtig erhitzt, bei 250° destillirt; derselbe ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Isomer mit dieser Verbindung ist das Aethyloglycolamid: das Amid der Aethylglycolsäure, $\left.\begin{matrix} CH_2(OC_2H_5)CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, welches durch Einwirkung von Ammoniak [4]) auf Aethylglycolsäureäther in Prismen erhalten wird; es ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich.

Diglycolsäurediamid [5]), $\left.\begin{matrix} \left(\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right\} O \left\{\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right)'' \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$. Wegen der nahen Beziehungen der Diglycolsäure und verwandter Verbindungen zur Glycolsäure mögen die Amide derselben hier abgehandelt werden. Das Diglycolsäurediamid entsteht durch Behandeln des Diglycolsäure-

---

[1]) Desaignes, Ann. Chem. Pharm. 89, 343. Ueber die Darstellung der Oxymalonsäure s. dies Lehrbuch II, 395. [2]) Jahresber. d. Chem. 1861, 446. [3]) Heintz, Ann. Chem. Pharm. 129, 29. [4]) Heintz, daselbst 39. [5]) Heintz, daselbst 144, 103.

Digitized by Google

äthers, $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\} O \begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}$, mit dem zweifachen Volum gesättigten alkoholischen Ammoniaks und wird durch Waschen mit kaltem Alkohol gereinigt; es bildet rhombische, in Wasser leicht lösliche Prismen, ist eine sehr schwache Base. — Beim Erwärmen mit Wasser bildet sich unter Aufnahme eines Molecüls Wasser diglycolaminsaures Ammoniak, $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\} O \begin{matrix}COONH_4\\CONH_2\end{matrix}$. Bei vorsichtigem Erwärmen schmilzt das Amid unzersetzt, stärker erhitzt geht es unter Verlust eines Molecüls Ammoniak über in

Diglycolimid[1]), $\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix} O\right)\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\\H\end{matrix}\right\} N$, welches in seideglänzenden Nadeln sublimirt; dasselbe wird auch beim Erhitzen des sauren diglycolsauren Ammoniaks auf 250⁰ erhalten nach der Gleichung:

$$\left(\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix} O\right)''\begin{matrix}COOH\\COONH_4\end{matrix} = \left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix} O\right)\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\\H\end{matrix}\right\} N + 2H_2O.$$

Das Diglycolimid löst sich in Wasser, Alkohol und Aether; schmilzt bei 142⁰; es vereinigt sich nicht mit Säuren, besitzt dagegen ein durch Metalle vertretbares Wasserstoffatom, ist also eine schwache Säure. Die Silberverbindung, $\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix} O\right)\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\\Ag\end{matrix}\right\} N$, wird durch Zusatz von Ammoniak zu einer Lösung von mit salpetersaurem Silber vermengtem Diglycolimid in weissen Krystallen erhalten.

Thiodiglycoldiamid[2]) (Monosulfacetamid), $\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\} S \left.\begin{matrix}CO\\CO\\H_4\end{matrix}\right\} N_2$, entsteht durch Zusatz von alkoholischem Schwefelammonium zu einer concentrirten Lösung von Monochloracetamid in Alkohol nach der Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}CH_2ClCO\\H_2\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}H_4N\\H_4N\end{matrix}\right\} S = 2NH_4Cl + \begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix} S \left.\begin{matrix}CO\\CO\\H_2\end{matrix}\right\} N.$$

Das Thiodiglycoldiamid bildet kleine, in Wasser sowie Alkohol schwer lösliche Quadratoktaëder, welche bei längerem Schmelzen sich zersetzen. Das dem Diglycolimid entsprechende

Thiodiglycolimid[3]), $\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix} S \begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)''\\H\end{matrix}\right\} N$, entsteht beim Erhitzen des sauren thiodiglycolsauren Ammons auf 190⁰ unter Austritt von zwei

[1]) Heintz, Ann. Chem. Pharm. 128, 127. [2]) Schulze, Jahresber. d. Chem. 1864, 325. [3]) Jahresber. d. Chem. 1865, 345.

Digitized by Google

Molecülen Wasser (ganz analog der Bildung des Diglycolimids) und krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, welche bei 128° schmelzen, schon gegen 100° sublimiren und in kaltem Wasser schwer löslich sind. Auch die Silberverbindung $\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\} S \begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\\ Ag\end{matrix}\right\} N$ existirt; sie bildet einen flockigen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag.

Glycocollamid [1]) (Amidoessigsäureamid), $\left.\begin{matrix}CH_2NH_2CO\\H_2\end{matrix}\right\}N$, ist eine schwer rein darzustellende Base, welche begierig Kohlensäure anzieht und in zarten, zerfliesslichen Nadeln krystallisirt; es bildet sich (neben den unten beschriebenen Amiden der Di- und Tri-glycolamidsäure) bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak (8 Vol.) auf Monochloressigäther (1 Vol.); man lässt das Gemenge zuerst stehen, erwärmt dann auf 60 bis 70°. Das Glycocollamid entsteht auch in geringen Mengen durch Erhitzen von trockenem Glycocoll mit absolut alkoholischem Ammoniak auf 160° [2]). Das salzsaure Glycocollamid, $\left.\begin{matrix}CH_2NH_2CO\\H_3\end{matrix}\right\} NCl$, aus welchem die Base durch Silberoxyd gewonnen wird, bildet klinorhombische Nadeln, es vereinigt sich mit Platinchlorid zu einem in Prismen krystallisirenden Doppelsalz, $\left(\left.\begin{matrix}CH_2NH_2CO\\H_3\end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4 + 2H_2O$.

Phenylglycocollamid [3]), $\left.\begin{matrix}CH_2NHC_6H_5CO\\H_2\end{matrix}\right\}N$, durch vorsichtiges Erhitzen gleicher Molecüle Chloracetamid (S. 458) und Anilin erhalten, krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, bei 133° schmelzenden Nadeln. — Paratolylglycocollamid [4]), $\left.\begin{matrix}CH_2NHC_7H_7CO\\H_2\end{matrix}\right\}N$, durch Erwärmen von Chloracetamid mit Paratoluidin entstehend, bildet in heissem Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 162°. Beim Erhitzen des Amids entsteht durch Zusammentritt von 2 Mol. unter Verlust eines Mol. Toluidin Diglycoltoluidsäurediamid,

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\} NC_7H_7 \begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)''\\ H_4\end{matrix}\right\} N_2,$$

welches in irisirenden, bei 250° schmelzenden Blättern krystallisirt.

Phenylglycocollanilid [5]), $\left.\begin{matrix}CH_2NHC_6H_5CO\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, bildet bei 107° schmelzende, in Wasser schwer lösliche Nadeln; es wird dargestellt durch

[1]) Heintz, Ann. Chem. Pharm. 148, 181. [2]) Heintz, Ann. Chem. Pharm. 150, 67. [3]) P. Meyer, Berl. chem. Ges. 8, 1157. [4]) Daselbst 1160. [5]) Wischin und Wilm, Zeitschr. Chem. 1868, 266; P. Meyer, Berl. chem. Ges. 8, 1158.

Digitized by Google

Erhitzen von Monochloressigäther mit überschüssigem Anilin und Wasser, oder durch Einwirkung von Anilin auf Chloracetanilid (s. S. 459). — Phenylglycocolltoluidid, $\left.\begin{matrix} CH_2(NHC_6H_5)CO \\ C_7H_7 \\ H \end{matrix}\right\} N$, durch Einwirkung von Anilin auf Chloracettoluidid (S. 459) erhalten, krystallisirt in Nadeln (Schmelzpunkt 172°).

Hippuramid[1]), Benzoylglycocollamid,

$$\left.\begin{matrix} CH_2(NHC_6H_5CO)CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N,$$

setzt sich aus heissem Alkohol oder Wasser in dicken Krystallen vom Schmelzpunkt 183° ab, ist in kaltem Wasser, Alkohol, Aether fast unlöslich; es wird am besten durch Stehenlassen einer Lösung von Hippursäureäther in alkoholischem Ammoniak dargestellt.

Das Hippuramid ist eine schwache Base; die aus heisser Salzsäure in weissen Nadeln krystallisirende salzsaure Verbindung zerfällt mit Wasser leicht in ihre Componenten.

Diglycolamidsäurediamid[2]), $\left.\begin{matrix} \left(\left.\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right\} NH \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right)'' \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$, entsteht immer neben Glycocollamid (s. vor. S.); aus der Lösung der salzsauren Verbindung mittelst Silberoxyds gewonnen, krystallisirt es in rhombischen Tafeln; es besitzt die Eigenschaften einer starken einsäurigen Base. Das salzsaure Diglycolamidsäurediamid krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen. — Triglycolamidsäuretriamid, $\left.\begin{matrix} \left(\left.\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right\} N \begin{matrix} CO \\ CO \\ CO \end{matrix}\right)''' \\ H_6 \end{matrix}\right\} N_3$, welches neben dem Diglycolamidsäurediamid entsteht, wird am besten durch Einleiten von Ammoniak in eine alkoholische Lösung von Triglycolamidsäureäther dargestellt; die ausgeschiedenen Krystalle bilden zarte, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Blättchen. Das Triglycolamidsäuretriamid ist eine schwache einsäurige Base, welche schon in wässeriger Lösung Ammoniak verliert; die salzsaure Verbindung krystallisirt in rhombischen Prismen, das Platinchloriddoppelsalz in dunkelgelben rectangulären Tafeln.

---

[1]) Jaquemin und Schlagdenhaufen, Jahresber. d. Chem. 1857, 368. W. Conrad, Journ. pr. Chem. [2] **15**, 248. [2]) Heintz, Ann. Chem. Pharm. **140**, 267 und **148**, 177.

Digitized by Google

Diglycolamidsäuredianilid [1]), $\left.\begin{matrix}\left(\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\}NH\left.\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)''\\(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$, wird durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Monochloracetanilid (S. 459) neben Chlorammonium gebildet; aus heissem Wasser krystallisirt es in weissen, bei 140,5° schmelzenden Nadeln, bildet als Base gut krystallisirende Salze. Die entsprechende Paratolylverbindung, bei Anwendung von Monochloracettoluidid entstehend, krystallisirt in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 149,5°.

Diacetamid, $\left.\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\\H\end{matrix}\right\}N$.

Das Diacetamid, der einfachste Repräsentant der secundären Amide, leitet sich, wie die Formel zeigt, von einem Molecül Ammoniak ab dadurch, dass zwei Wasserstoffatome durch zwei Acetylradicale substituirt sind. Dasselbe entsteht neben anderen Producten beim Erhitzen von salzsaurem Acetamid auf 200° oder beim Erhitzen von Acetamid [2]) im Strom trockner Salzsäure. Von dem unveränderten Acetamid trennt man das Diacetamid durch Auflösen des Products in Aether und Einleiten von Salzsäure; salzsaures Acetamid fällt aus, während Diacetamid in Lösung bleibt. Die Bildung des Diacetamids wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2\left.\begin{matrix}CH_3CO\\H_2\end{matrix}\right\}N + HCl = H_4NCl + \left.\begin{matrix}(CH_3CO)_2\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Ferner entsteht das Diacetamid durch Erhitzen von Acetonitril mit Eisessig durch directe Vereinigung:

$$CH_3CN + CH_3COOH = \left.\begin{matrix}(CH_3CO)_2\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Die Rückbildung beider Componenten kann durch Erhitzen des Diacetamids mit Chlorzink bewirkt werden. Das Diacetamid krystallisirt in langen, in Wasser und Alkohol löslichen Nadeln, welche bei 215° sieden; es ist ohne alle basischen Eigenschaften.

Dibromdiacetamid [3]), $\left.\begin{matrix}CH_2BrCO\\CH_2BrCO\\H\end{matrix}\right\}N$, bildet sich durch die Einwirkung des Wassers auf bromwasserstoffsaures Bromacetonitril,

$$CH_2BrCN\ .\ HBr,$$

nach folgender Gleichung:

---

[1]) P. Meyer, Berl. chem. Ges. 8, 1154. [2]) Strecker, Ann. Chem. Pharm. 103, 326. [3]) Engler, Ann. Chem. Pharm. 142, 70.

$$2(CH_2BrCN\,.\,HBr) + 2\,H_2O = \left.\begin{matrix}(CH_2BrCO)_2\\ H\end{matrix}\right\}N + NH_4Br + HBr.$$

Das Amid krystallisirt in langen, bei 98⁰ schmelzenden Nadeln, welche in Wasser kaum löslich sind.

Aethyldiacetamid[1]), $\left.\begin{matrix}CH_3CO\\ CH_3CO\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}N$, entsteht durch Erhitzen gleicher Molecüle Cyansäureäthyl und Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 180 bis 200⁰ nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}CO\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}CH_3CO\\ CH_3CO\end{matrix}\right\}O \doteq CO_2 + \left.\begin{matrix}(CH_3CO)_2\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}N$$

Das Aethyldiacetamid ist eine wasserhelle, bei 190⁰ siedende Flüssigkeit; auffallend ist der niedrige Siedepunkt (vergl. den des Diacetamids, des Aethylacetamids S. 448).

Phenyldiacetamid[2]), $\left.\begin{matrix}CH_3CO\\ CH_3CO\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}N$, wird durch Erhitzen von Eisessig mit Phenylsenföl auf 130 bis 140⁰ erhalten; die Reaction vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$2(CH_3COOH) + \left.\begin{matrix}CS\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}N = CO_2 + H_2S + \left.\begin{matrix}(CH_3CO)_2\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}N.$$

Die Verbindung bildet dem Acetanilid ähnliche, bei 111⁰ schmelzende Krystalle; beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht Anilin und essigsaures Kali.

Tribromphenyldiacetamid[3]), $\left.\begin{matrix}CH_3CO\\ CH_3CO\\ C_6H_2Br_3\end{matrix}\right\}N$, entsteht durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Tribromanilin unter Austritt eines Molecüls Wasser; es bildet lange weisse, bei 123⁰ schmelzende Nadeln, welche schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

Triacetamid[4]), $\left.\begin{matrix}CH_3CO\\ CH_3CO\\ CH_3CO\end{matrix}\right\}N$.

Dasselbe entsteht in kleinen Mengen beim Erhitzen von Acetonitril mit Essigsäureanhydrid auf 200⁰ (im geschlossenen Rohr). Der nach Abdestilliren des Anhydrids bleibende Rückstand wird durch Um-

---

[1]) Wurtz, Ann. Chem. Pharm. **88**, 315. [2]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. **3**, 771. [3]) Remmers, daselbst **7**, 350. [4]) Wichelhaus, daselbst **3**, 847.

Digitized by Google

krystallisiren aus Aether gereinigt. Das Triacetamid ist gegen Säuren, wie Basen indifferent; es bildet kleine weisse, biegsame Nadeln, welche bei 78 bis 79° schmelzen.

Propionsäureamid und Derivate desselben.

Propionamid, $\left.\begin{matrix} C_2H_5CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$

Dasselbe bildet in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, zerfliessliche Krystalle, welche bei 75 bis 76° schmelzen. Dasselbe wird durch Einwirkung wässerigen Ammoniaks auf Propionsäureäthyläther [1]) erhalten, ferner durch Einleiten trocknen Ammoniaks in erwärmtes Propionsäurehydrat [2]), bis der Siedepunkt auf 200° gestiegen ist; beim Erkalten bleibt das Amid als erstarrende Flüssigkeit zurück. Eine Verbindung des Propionamids mit Salzsäure entsteht durch die Einwirkung feuchten Chlors [3]) auf Propionitril, C_2H_5CN, welchem die Elemente eines Molecüls Wasser zur Bildung des Amids fehlen.

Das oben erwähnte salzsaure Propionamid besitzt die Zusammensetzung

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5CO \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl$$

und wird in Krystallen erhalten, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Eine andere Verbindung mit Salzsäure von der Zusammensetzung $\left(\left.\begin{matrix} C_2H_5CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N\right)_2 HCl$ entsteht, wenn Salzsäuregas in eine ätherische Lösung des Amids geleitet wird.

Durch Destillation eines Gemenges von Propionamid und Phosphorsäureanhydrid wird reines Propionitril erhalten:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = H_2O + C_2H_5CN.$$

Mit rauchender Schwefelsäure erhitzt geht das Amid in Propionschwefelsäure und Aethylendisulfonsäure über.

Das einzige bisher beschriebene Derivat des Propionamids, in welchem 1 Wasserstoffatom des Amids durch ein Alkoholradical vertreten ist, das Propionanilid, $\left.\begin{matrix} C_2H_5CO \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, wird durch Eintropfen von Propionylchlorür in Anilin erhalten:

$$C_2H_5COCl + 2\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl + \left.\begin{matrix} C_2H_5CO \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

---

[1]) Sestini, Jahresber. d. Chem. 1871, 730. [2]) Engler, Ann. Chem. Pharm. 133, 143. [3]) R. Otto, Ann. Chem. Pharm. 132, 185.

Das Propionanilid krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 92° schmelzen, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Von Producten, welche durch Substitution des Wasserstoffs im Säureradical entstanden sind, sind die folgenden dargestellt:

Dichlorpropionamid, $\left.\begin{matrix} C_2H_3Cl_2CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, wird neben Dichlorpropionitril, $C_2H_3Cl_2CN$, bei der Einwirkung trocknen Chlors [1]) auf Propionitril erhalten (etwas Wasser muss zur Bildung des Amids zugegen sein). Nach dem Abkühlen krystallisirt das Amid aus und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Dasselbe bildet weisse, in Alkohol und Aether lösliche Säulen oder rhombische Tafeln, welche bei 117 bis 118° schmelzen, höher erhitzt sublimiren. Das Dichlorpropionamid besitzt absolut keine basischen Eigenschaften; seine wässerige Lösung reagirt neutral. Durch Kochen derselben mit Quecksilberoxyd erhält man eine in kleinen Warzen anschiessende Verbindung:

$$HgO \,.\, \left(\left.\begin{matrix} C_2H_3Cl_2CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N\right)_2.$$

Dibromdipropionamid [2]), $\left.\begin{matrix} (C_2H_4BrCO)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$, welches als Substitutionsproduct des noch unbekannten Dipropionamids, $\left.\begin{matrix} (C_2H_5CO)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$, aufzufassen ist, wird ebenfalls aus dem Propionitril gewonnen. Durch Erhitzen des letzteren mit Brom im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht zuerst bromwasserstoffsaures Monobrompropionitril nach der Gleichung:

$$C_2H_5CN + 2\,Br = C_2H_4BrCN \,.\, HBr.$$

Dasselbe wird beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Ammoniak und Bromwasserstoff in Dibromdipropionamid umgewandelt, wie folgende Gleichung zeigt:

$$2\,(C_2H_4BrCN \,.\, HBr) + 2\,H_2O = H_4NBr + HBr + \left.\begin{matrix} (C_2H_4BrCO)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Das Amid bildet weisse Nadeln, welche in kaltem Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich sind, bei 148° schmelzen und sich bei 152° zu zersetzen beginnen. Durch fortgesetztes Kochen mit Wasser erleiden sie Zersetzung.

---

[1]) R. Otto, Ann. Chem. Pharm. **116**, 195; **132**, 181. [2]) Engler, Ann. Chem. Pharm. **142**, 65.

Digitized by Google

Lactamid, Oxypropionamid (Milchsäureamid).

Zusammensetzung: $C_3H_7NO_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_4(OH)CO\\H_2\end{matrix}\right\} N$

(isomer mit Alanin, $C_2H_4NH_2COOH$, Sarkosin, $CH_2(NHCH_3)COOH$).

Das Lactamid leitet sich von der Gährungsmilchsäure ab, während das der Fleischmilchsäure entsprechende Amid noch nicht dargestellt ist.

Dasselbe bildet strahlige, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwerer lösliche Krystalle, welche bei 74° schmelzen, in höherer Temperatur sich unzersetzt verflüchtigen. Durch Erhitzen mit Alkalien entsteht unter Ammoniakentwickelung milchsaures Alkali.

Das Lactamid wird durch Einwirkung von Ammoniak auf Milchsäureäthyläther [1]) erhalten, ferner durch Ueberleiten von Ammoniak über Lactid, sowie durch Behandeln des letzteren mit alkoholischem Ammoniak [2]). Das Lactid vereinigt sich mit einem Molecül Ammoniak zu Lactamid nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_3H_4O_2}_{\text{Lactid.}} + NH_3 = \left.\begin{matrix}C_2H_4OHCO\\H_2\end{matrix}\right\} N$$

Das Lactamid entsteht ferner neben milchsaurem Ammon durch Einleiten von trocknem Ammoniakgas in eine Lösung von Milchsäureanhydrid [3]) in absolutem Alkohol nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4OHCO\\C_2H_4OHCO\end{matrix}\right\} O + 2\,NH_3 = \left.\begin{matrix}C_2H_4OHCO\\H_2\end{matrix}\right\} N + C_2H_4OHCOONH_4,$$

Durch Zusatz von wasserfreiem Aether zu der erhaltenen Lösung wird das Ammonsalz als Syrup gefällt, die Lösung hinterlässt beim Verdunsten das Lactamid, welches durch Abpressen ganz rein erhalten wird.

Aethylolactamid, $C_5H_{11}O_2N = \left.\begin{matrix}C_2H_4(OC_2H_5)CO\\H_2\end{matrix}\right\} N$, demnach Amid der Aethylmilchsäure, $C_2H_4(OC_2H_5)COOH$.

Die Verbindung ist durch Erwärmen von Aethylmilchsäureäther [4]) mit alkoholischem Ammoniak dargestellt worden:

$$C_2H_4(OC_2H_5)COOC_2H_5 + NH_3 = C_2H_5OH + \left.\begin{matrix}C_2H_4(OC_2H_5)CO\\H_2\end{matrix}\right\} N.$$

Nach dem Verdunsten bleibt das Amid als blättrige Krystallmasse zurück, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist, bei 62 bis 63°

---

[1]) Brüning, Ann. Chem. Pharm. **104**, 197. [2]) Wurtz u. Friedel, Ann. Chim. Phys. **63**, 108. [3]) Wislicenus, Ann. Chem. Pharm. **133**, 259. [4]) Wurtz, Ann. Chem. Pharm. **112**, 233.

Digitized by Google

schmilzt, bei 219° siedet. Durch Erwärmen mit Kalilauge entsteht äthylmilchsaures Kali, während Ammoniak entwickelt wird.

Lactäthylamid[1]), $C_5H_{11}O_2N = \left.\begin{matrix} C_2H_4OHCO \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, isomer mit dem obigen Aethylolactamid, wird durch Einwirkung von Aethylamin (in alkoholischer Lösung) auf Lactid, analog der Darstellung des Lactamids, erhalten nach der Gleichung:

$$C_3H_4O_2 + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} C_2H_4OHCO \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Die entstehende Krystallmasse, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, schmilzt bei 48°, siedet unzersetzt bei 260°. Beim Erwärmen mit Kalilauge wird Aethylamin frei, während milchsaures Kali im Rückstande enthalten ist.

Paralactamid,

$$C_3H_8ON_2 = \left.\begin{matrix} C_2H_4NH_2CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} CH_2(CH_2NH_2)CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N,$$

Amid der (β-)Amidopropionsäure, welche der Fleischmilchsäure entspricht. Diese Verbindung kommt im normalen, wie ikterischen Menschenharne[2]) vor und kann vermöge ihrer Schwerlöslichkeit in Weingeist und Aether von anderen Bestandtheilen des Harns getrennt werden. Das Paralactamid bildet weisse, der Hippursäure ähnliche Säulen, welche schwer in kaltem Wasser, kaum in absolutem Alkohol und Aether löslich sind, über 250° schmelzen und höher erhitzt Aethylamin entwickeln. Beim Erhitzen mit Barytwasser wird nur die Hälfte des Stickstoffs als Ammoniak frei, die andere Hälfte wahrscheinlich als Aethylamin. Das Amid bildet mit Säuren leicht lösliche Salze. Durch Einleiten salpetriger Säure entsteht Fleischmilchsäure nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} CH_2(CH_2NH_2)CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + 2(NOOH) = 4N + 2H_2O$$
$$+ CH_2(CH_2OH)COOH.$$

Lactimid[3]), $C_3H_5ON = \left.\begin{matrix} (C_2H_4CO)'' \\ H \end{matrix}\right\} N$, wird durch Erhitzen von Alanin (α-Amidopropionsäure) im Strom trocknen Salzsäuregases auf 180 bis 200° dargestellt; es bildet sich nach der Gleichung:

$$C_2H_4NH_2COOH = H_2O + \left.\begin{matrix} C_2H_4CO \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Die Reaction ist vollendet, wenn kein Wasser mehr entweicht; die braune Masse wird mit Bleioxydhydrat gekocht, das Filtrat durch Schwefel-

---

[1]) Wurtz u. Friedel, Ann. Chem. Pharm. 119, 372. [2]) Baumstark, Berl. chem. Ges. 6, 883. [3]) Preu, Ann. Chem. Pharm. 134, 372.

Digitized by Google

wasserstoff entbleit, der Rückstand der vom Schwefelblei abfiltrirten Lösung mit absolutem Alkohol behandelt, welcher das Lactimid aufnimmt. Dasselbe krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, welche sich leicht in Wasser und Alkohol lösen, bei 275° schmelzen, höher erhitzt unter partieller Zersetzung sublimiren.

Das Lactimid ist eine völlig indifferente Verbindung, da sie sich weder mit Säuren und noch mit Basen vereinigt.

Buttersäureamide und Derivate.

Sowohl das Amid der Gährungsbuttersäure, als das der Isobuttersäure sind dargestellt worden.

Butyramid (Amid der normalen Gährungsbuttersäure).

$$\text{Zusammensetzung: } C_4H_7ON = \left.\begin{matrix} CH_2C_2H_5CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Das Butyramid krystallisirt in perlglänzenden, luftbeständigen Tafeln, welche leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich sind, bei 115° schmelzen und bei 216° sieden.

Dasselbe wurde zuerst von Chancel [1]) durch Schütteln von Buttersäureäthyläther mit dem sechsfachen Gewicht concentrirten wässerigen Ammoniaks dargestellt; beim Eindunsten der Lösung bleibt das Amid als schöne Krystallmasse zurück. — Dasselbe entsteht auch aus einem Buttersäureäther des Glycerins, dem Dibutyrin [2]), durch Behandeln mit wässerigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur:

$$\underbrace{C_3H_5\left\{\begin{matrix} OH \\ (OC_3H_7CO)_2 \end{matrix}\right.}_{\text{Dibutyrin}} + 2\,NH_3 = \underbrace{C_3H_5(OH)_3}_{\text{Glycerin.}} + 2\left(\left.\begin{matrix} C_3H_7CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N\right)$$

Quecksilberbutyramid, $(C_3H_7CONH)'_2Hg$, wird durch Auflösen von Quecksilberoxyd in der wässerigen Butyramidlösung erhalten; es bildet perlglänzende Krystalle.

Beim Kochen von Butyramid mit Kalilauge entsteht neben Ammoniak buttersaures Kali; Buttersäure wird erhalten durch Einleiten von salpetriger Säure in die wässerige Lösung des Amids. — Durch Erhitzen des Amids mit Phosphorsäureanhydrid, oder dadurch, dass man jenes dampfförmig über glühenden Aetzkalk leitet, geht es unter Verlust eines Molecüls Wasser in Butyronitril, C_3H_7CN, über. — Auch Fünffach-

---

[1]) Compt. rend. 18, 949. [2]) Berthelot, Ann. Chim. Phys. [3] 41, 264.

Digitized by Google

Chlorphosphor wirkt wasserentziehend; zuerst entsteht eine Verbindung von Butyronitril mit Phosphorchlorür nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_3H_7CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + 2\,PCl_5 = C_3H_7CN\,.\,PCl_3 + POCl_3 + 2\,HCl + Cl_2.$$

Diese unbeständige Verbindung wird durch Wasser unter Abscheidung des Nitrils zersetzt.

Durch Erhitzen des Amids mit rauchender Schwefelsäure entsteht Propylendisulfonsäure neben Butterschwefelsäure.

Butyranilid[1], $\left.\begin{matrix} C_3H_7CO \\ H \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N$, entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Butyrylchlorid oder auf Buttersäureanhydrid; beim Eingiessen des Products in verdünnte Salzsäure scheidet sich das Anilid als Oel ab, welches bald erstarrt; aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es perlmutterglänzende Blätter, welche in Wasser unlöslich sind, bei 90^0 schmelzen und sich unzersetzt destilliren lassen.

Dibromdibutyramid[2], $\left.\begin{matrix} C_3H_6BrCO \\ C_3H_6BrCO \\ H \end{matrix}\right\} N$, ein Derivat des noch unbekannten Dibutyramids, entsteht analog dem Dibromdipropionamid (vergl. S. 469) durch Einwirkung von Brom auf Butyronitril und Zersetzung der resultirenden Verbindung, $C_3H_6BrCN\,.\,HBr$, mit kochendem Wasser nach der Gleichung:

$$2\,(C_3H_6BrCN\,.\,HBr) + 2\,H_2O = HBr + H_4NBr + \left.\begin{matrix} (C_3H_6BrCO)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Das Dibromdibutyramid ist seinen Homologen im äusseren Ansehen und in seinen Reactionen sehr ähnlich.

Isobutyramid besitzt als Amid der Isobuttersäure die Formel: $\left.\begin{matrix} C\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$. — Entsprechend der Darstellung des Acetamids wird das Isobutyramid durch Erhitzen von fein gepulvertem Rhodankalium und Isobuttersäure[3]) erhalten (vergl. S. 446). Als Nebenproduct entsteht immer Isobutyronitril.

Das Isobutyramid bildet weisse, aromatisch riechende Krystalle, welche bei 101 bis 102^0 schmelzen, bei 216 bis 220^0 destilliren und schon bei niedrigerer Temperatur sublimiren; dasselbe ist in Wasser und Alkohol löslich.

---

[1]) Gerhardt, Ann. Chem. Pharm. **87**, 166. [2]) Engler, Ann. Chem. Pharm. **142**, 69. [3]) Letts, Berl. chem. Ges. **5**, 672; vergl. auch Hemilian, Ann. Chem. Pharm. **176**, 7.

Digitized by Google

Nach Münch [1]) bildet das durch Erhitzen von isobuttersaurem Isobutyläther mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak auf 170° gewonnene Isobutyramid dünne glänzende Schuppen, welche bei 124·5° schmelzen.

Valeramid, das Amid der gewöhnlichen, durch Oxydation des Gährungsamylalkohols entstehenden Valeriansäure. Zusammensetzung:

$$C_5H_{11}ON = \left.\begin{matrix} CH_2\left(C\left\{\begin{matrix}(CH_3)_2\\ H\end{matrix}\right)CO\right. \\ H_2 \end{matrix}\right\}N.$$

Das Valeramid bildet grosse dünne Tafeln, welche leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind, bei 126 bis 128° schmelzen und weit unterhalb ihres Siedepunktes (230 bis 232°) sublimiren.

Das Valeramid wird durch Schütteln von Valeriansäureäther [2]) mit dem achtfachen Volumen concentrirten wässerigen Ammoniaks dargestellt; die Lösung hinterlässt das krystallinische Amid. — Dasselbe kann auch nach der Reaction von Letts (vergl. S. 473 u. 446) durch Erhitzen von Valeriansäure mit Rhodankalium erhalten werden. Das secundär entstehende Valeronitril, C_4H_9CN, destillirt zwischen 125 und 128° ab, während das Valeramid bei 230 bis 232° ohne Zersetzung siedet. Die Entstehung des ersteren findet ihre Erklärung durch die Gleichung:

$$HSCN + C_4H_9COOH = CO_2 + H_2S + \underbrace{C_4H_9CN}_{\text{Valeronitril.}}$$

Alkalien zersetzen das Amid erst beim Kochen unter Ammoniakentwickelung und Bildung von valeriansaurem Alkali. Mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt oder als Dampf über glühenden Aetzkalk geleitet geht das Amid unter Verlust eines Molecüls Wasser in Valeronitril über.

Valeranilid [3]), $\left.\begin{matrix}C_4H_9CO\\ C_6H_5\\ H\end{matrix}\right\}N$, wird durch Zusammenbringen von Anilin und Valeriansäureanhydrid in glänzenden rectangulären Blättern erhalten, welche sich in Wasser gar nicht, in Alkohol und Aether leicht lösen; sie schmelzen bei 115°, sieden über 220°. Das Valeranilid wird nur schwierig durch Aetzkali angegriffen.

Capronamid [4]), das Amid der natürlich vorkommenden Capronsäure, besitzt die Zusammensetzung:

$$C_6H_{13}ON = \left.\begin{matrix}CH_2CH_2(C(CH_3)_2H)CO\\ H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Dasselbe wird durch Einwirkung von kohlensaurem Ammon auf Capron-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 180, 340. [2]) Dumas, Malaguti u. Leblanc, Compt. rend. 25, 475 u. 658. [3]) Chiozza, Ann. Chem. Pharm. 84, 109. [4]) Henry, Jahresber. d. Chem. 1869, 603.

Digitized by Google

säurechlorür in perlmutterglänzenden, nach Fettsäuren riechenden Blättchen, welche bei 255° sieden, gewonnen.

Oenanthylamid [1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_{13}CO\\H_2\end{matrix}\right\}N$, wird durch Vermischen von Oenanthylsäureanhydrid mit concentrirtem Ammoniak erhalten; es krystallisirt in perlmutterglänzenden, bei 95° schmelzenden Blättchen, welche sich unzersetzt destilliren lassen.

Von der Caprylsäure ist das Amid, sowie einige Derivate desselben, dargestellt worden.

Caprylamid [2]), $C_8H_{17}ON = \left.\begin{matrix}(C_7H_{15})CO\\H_2\end{matrix}\right\}N$.

Dasselbe entsteht durch längeres Zusammenstehen von Caprylsäureäthyläther (vom Siedepunkt 214°) mit wässerigem Ammoniak; man erhält das Amid nach dem Verdunsten der Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen, welche sich in Alkohol, und Aether leicht lösen, bei 110° schmelzen und über 200° unter Zersetzung sieden.

Oxycaprylamid [3]), $C_8H_{17}O_2N = \left.\begin{matrix}CHOH(C_6H_{13})CO\\H_2\end{matrix}\right\}N$, entsteht aus dem durch Vereinigung von Oenanthol, $C_6H_{13}COH$, mit wasserfreier Blausäure erhaltenen Oxycaprylsäurenitril, $CHOH(C_6H_{13})CN$, welches mit rauchender Salzsäure ($1^1/_2$ Thle. auf 1 Thl. Nitril) vorsichtig gemischt wird, wobei die Temperatur nicht über 40° steigen soll. Die Lösung gesteht nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei, welcher gut abgesaugt und dann aus Wasser umkrystallisirt wird.

Das Oxycaprylamid bildet atlasglänzende weisse Blättchen, welche bei 150° schmelzen, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Dasselbe nimmt beim Erwärmen mit starker Salzsäure 1 Mol. Wasser auf; dadurch entsteht das Ammonsalz der Oxycaprylsäure, welches durch die Salzsäure sofort zerlegt wird:

$$\left.\begin{matrix}CHOH(C_6H_{13})CO\\H_2\end{matrix}\right\}N + H_2O + HCl = H_4NCl + \underbrace{CHOH(C_6H_{13})COOH}_{\text{Oxycaprylsäure}}$$

Amidocaprylamid [4]), die dem Oxycaprylamid entsprechende Amidoverbindung, $\left.\begin{matrix}CHNH_2(C_6H_{13})CO\\H_2\end{matrix}\right\}N$, wird analog durch vorsichtige Behandlung des salzsauren Amidocaprylnitrils mit Salzsäure erhalten; wird in die abgekühlte wässerige Lösung desselben Salzsäuregas geleitet, so scheidet sich salzsaures Amidocaprylamid krystallinisch aus, welches

---

[1]) Chiozza, Ann. Chem. Pharm. 91, 102. [2]) Felletár, Jahresber. d. Chem. 1868, 624. [3]) Erlenmeyer u. Sigel, Ann. Chem. Pharm. 177, 108. [4]) Erlenmeyer u. Sigel, daselbst. 126.

Digitized by Google

durch Umkrystallisiren aus Alkohol von dem gleichzeitig abgeschiedenen, leichter löslichen, salzsauren Amidocaprylnitril gereinigt wird.

Salzsaures Amidocaprylamid, $\left.\begin{matrix} CHNH_2(C_6H_{13})CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} NHCl$, krystallisirt in glänzenden flachen Säulen; seine Verbindung mit Platinchlorid: $\left(\left.\begin{matrix} CHNH_2(C_6H_{13})CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} NHCl\right)_2 . PtCl_4$, bildet abgestumpfte Tafeln.

Pelargonsäureamid [1], $C_9H_{19}ON = \left.\begin{matrix} C_8H_{17}CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, aus dem Aethyläther der Pelargonsäure durch Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 120 bis 130° im geschlossenen Rohr erhalten, krystallisirt in dünnen Blättchen, welche sich leicht in Alkohol und heissem Wasser lösen, bei 92 bis 93° schmelzen.

Isononylamid [2], dem Pelargonsäureamid isomer,

$$C_9H_{19}ON = \left.\begin{matrix} CHCH_3(C_6H_{13})CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N,$$

ist aus dem Nitril, $C_8H_{17}CN$, erhalten worden, welches dem secundären, aus Ricinusöl dargestellten Caprylalkohol, $CHCH_3(C_6H_{13})OH$, entspricht. Wird dies Nitril mit alkoholischer Kalilauge erhitzt, so geht es unter Aufnahme eines Moleculs Wasser in Isononylamid über, welches als ein beim Erkalten erstarrendes Oel oben aufschwimmt. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bildet das Amid seideglänzende, fett anzufühlende Krystallblätter oder Schuppen, welche in kaltem Wasser schwer, in Alkohol, auch Aether leicht löslich sind, bei 80 bis 81° schmelzen und bei nicht bestimmter Temperatur unzersetzt destilliren.

Das durch Erhitzen des isononylsauren Aethyläthers mit concentrirtem wässerigem Ammoniak dargestellte Amid gleicht in seinen äusseren Eigenschaften vollständig dem aus dem Nitril erhaltenen Amid, besitzt aber nach Kullhem einen höheren Schmelzpunkt (105°).

Caprinamid [3], $C_{10}H_{21}ON = \left.\begin{matrix} C_9H_{19}CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, wird durch Behandeln des Caprinsäureäthers mit weingeistigem Ammoniak in silberglänzenden Schuppen erhalten, welche unter 100° schmelzen, in Wasser, sowie Ammoniak fast unlöslich sind, während sie von Alkohol leicht gelöst werden.

Palmitamid [4], $\left.\begin{matrix} (C_{15}H_{31}CO) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, wird durch Einwirkung von Ammoniak auf Olivenöl in, bei 93,5° schmelzenden, Krystallen dargestellt.

---

[1] Schalfejeff, Berl. chem. Ges. 6, 1252. [2] Kullhem, Ann. Chem. Pharm. 173, 319 u. 176, 308. [3] Rowney, Ann. Chem. Pharm. 79, 243. [4] Boullay, s. Kekulé Lehrbuch 1, 605.

Digitized by Google

Von Amiden ungesättigter einbasischer Säuren ist fast keines näher untersucht: Trichlorcrotonamid[1], $\left.\begin{matrix}(C_3H_2Cl_3)CO\\H_2\end{matrix}\right\}N$, durch Einwirkung wässerigen Ammoniaks auf das Chlorid der Trichlorcrotonsäure erhalten, scheidet sich in silberglänzenden, bei 96° schmelzenden Schuppen aus, ist in Alkohol und Aether löslich.

Sorbinamid[2], $\left.\begin{matrix}(C_5H_7)CO\\H_2\end{matrix}\right\}N$, bildet weisse, leicht schmelzende, in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln; es entsteht durch die Einwirkung von kohlensaurem Ammon auf das Chlorid der Sorbinsäure, C_5H_7COCl, oder durch kurzes Erhitzen des Sorbinsäure-Aethyläthers mit wässerigem Ammoniak auf 120°.

Monamide aromatischer Säuren.

Für die Bildungsweisen des hier abzuhandelnden Benzamids, sowie seiner Derivate und Homologen, gilt im Allgemeinen das in der Einleitung (S. 439) Gesagte.

Benzamid, $C_7H_7NO = \left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\H_2\end{matrix}\right\}N$ (von Liebig und Wöhler[3] entdeckt).

Das Benzamid krystallisirt in farblosen klinorhombischen Tafeln, ist kaum löslich in kaltem, leicht in kochendem Wasser, sowie in Alkohol; beim langsamen Auskrystallisiren aus heiss gesättigten Lösungen bildet es seideglänzende Nadeln; es schmilzt bei 125°, siedet unter geringer Zersetzung (unter Bildung von Benzonitril) gegen 290°.

Zur Darstellung des Benzamids wird Benzoylchlorid (s. Lehrb. II, 153) mit trocknem Ammoniak[4] oder durch Zusammenreiben mit kohlensaurem Ammon zersetzt; zur Vollendung der Reaction wird die erstarrte Masse fein zerrieben und gelinde erwärmt; aus dem mit kaltem Wasser behandelten Rückstande erhält man schliesslich durch Ausziehen mit kochendem Wasser oder heissem Alkohol Benzamid rein. — Auch aus Benzoësäureäther[5] kann durch Einwirkung von wässerigem oder alkoholischem Ammoniak bei 100° (im geschlossenen Rohre) das Amid gewonnen werden. — Ferner entsteht Benzamid aus Hippursäure beim Erhitzen mit Salzsäuregas, sowie beim Kochen derselben mit Wasser und Bleisuperoxyd (vergl. Lehrb. II, 117). — Aus Benzonitril[6], C_6H_5CN,

---

[1] Judson, Berl. chem. Ges. 3, 788. [2] A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 110, 129. [3] Ann. Chem. Pharm. 3, 268. [4] Bei Anwendung wässerigen Ammoniaks wird neben Benzamid benzoësaures Ammon gebildet. [5] Dumas, Malaguti, Leblanc, Compt. rend. 25, 734. [6] Weddige, Journ. pr. Chem. [2], 7, 100.

Digitized by Google

wird durch Aufnahme eines Molecüls Wasser Benzamid erzeugt, wenn ersteres mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat gekocht wird.

Bei Umwandlungen des Benzamids bildet sich häufig unter Wasseraustritt Benzonitril:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\H_2\end{matrix}\right\}N = C_6H_5CN + H_2O.$$

So ist das Endproduct der Einwirkung [1]) von Fünffach-Chlorphosphor Benzonitril neben Salzsäure und Phosphoroxychlorid:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\H_2\end{matrix}\right\}N + PCl_5 = C_6H_5CN + POCl_3 + 2\,HCl.$$

Als Zwischenproduct erhält man die Verbindung, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CCl)''\\H\end{matrix}\right\}N$, in Krystallen, welche leicht unter Austritt von Salzsäure in Benzonitril übergehen.

Durch Destillation von Benzamid [2]) mit Fünffach-Schwefelphosphor, P_2S_5, bildet sich wesentlich Benzonitril neben Schwefelwasserstoff und Phosphorsäureanhydrid. Letzteres, für sich mit Benzamid erhitzt, entzieht diesem Wasser und bildet Benzonitril.

Auch bei der Einwirkung [3]) von Kohlenoxychlorid, $COCl_2$, entsteht Benzonitril neben Benzoylchlorid, Chlorammonium, Kohlensäure und Dibenzoylharnstoff. Bei allen diesen Reactionen wird die Bildung eines braunen, nicht flüchtigen Körpers beobachtet; vielleicht ist derselbe das dem Kyanäthin (S. 106) entsprechende Kyaphenin, $(C_7H_5N)_3$.

Mit Salpetrigsäureäther [4]) zersetzt sich Benzamid nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\H_2\end{matrix}\right\}N + NOOC_2H_5 = N_2 + H_2O + \underbrace{C_6H_5COOC_2H_5}_{\text{Benzoësäureäther}}.$$

Durch Erhitzen des Benzamids mit Phenol bildet sich unter Austritt von Ammoniak benzoësaures Phenol, $C_6H_5COOC_6H_5$. Diese Umwandlung ist analog der, welche Benzamid beim Erhitzen mit Alkalien oder Säuren erleidet; durch beide wird Ammoniak abgespalten und Benzoësäure gebildet:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\H_2\end{matrix}\right\}N + H_2O = NH_3 + C_6H_5COOH.$$

Concentrirte Schwefelsäure wirkt zugleich wasserentziehend, indem Benzonitril erzeugt wird, sodann auf die gleichzeitig entstandene Benzoësäure weiter ein unter Bildung von Sulfobenzoësäure.

---

[1]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. **184**, 19. [2]) Henry, Berl. chem. Ges. **2**, 307. [3]) Schmidt, Journ. prakt. Chem. [2] **5**, 60. [4]) V. Meyer u. Stüber, Berl. chem. Ges. **4**, 962.

Digitized by Google

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf in Aether gelöstes Benzamid wird Benzylalkohol gebildet.

Salze des Benzamids. Gleich dem Acetamid und anderen Amiden vermag das Benzamid mit Säuren oder mit Basen Salze zu bilden. Salzsaures Benzamid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, aus rauchender Salzsäure krystallisirend, verliert sehr leicht Salzsäure.

Quecksilber-Benzamid, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\H\end{matrix}\right\}N\right)_2Hg$, durch Kochen der wässerigen Benzamidlösung mit Quecksilberoxyd erhalten, bildet weisse, bei 224° schmelzende Blätter. Auch Kupferoxyd und Silberoxyd werden in geringer Menge von Benzamid gelöst.

Derivate des Benzamids.

Dimethylbenzamid[1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}N$, entsteht neben salzsaurem Dimethylamin durch Einwirkung von Dimethylamin auf die ätherische Lösung von Benzoylchlorid; es bildet in Wasser leicht lösliche, bei 42° schmelzende, gegen 257° siedende Krystalle, wird durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° glatt in Benzoësäure und salzsaures Dimethylamin zerlegt.

Diäthylbenzamid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}$, in gleicher Weise mittelst Diäthylamins dargestellt, ist ein farbloses, mit Wasser nicht mischbares (!) Oel, welches bei 268 bis 270° siedet.

Methylendibenzoyldiamid[2]), $\left.\begin{matrix}(CH_2)''\\(C_6H_5CO)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, wird durch Einwirkung von Methylal, $CH_2\left\{\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}\right.$, auf in Schwefelsäure gelöstes Benzonitril dargestellt; das mit Wasser ausgeschiedene, mit wässerigem Ammoniak gewaschene weisse Pulver krystallisirt aus Alkohol in langen bei 212° schmelzenden Nadeln.

Aethylidendibenzoyldiamid[3]), $\left.\begin{matrix}(CH_3CH)''\\(C_6H_5CO)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Nadeln, vom Schmelzpunkt 204° (188° Nencki), es entsteht durch Auflösen von Benzamid in Aldehyd nach Zusatz von wenig Salzsäure oder durch Einwirkung von Paraldehyd auf Benzo-

---

[1]) Hallmann, Berl. chem. Ges. 9, 846. [2]) Hepp u. Spiess, Berl. chem. Ges. 9, 1427. [3]) Dieselben, S. 1425. Nencki, daselbst 7, 159.

Digitized by Google

nitril, welches in concentrirter Schwefelsäure gelöst ist; wird statt des Paraldehyds Chloral angewandt, so bildet sich die Verbindung:

$$\left.\begin{matrix}(CCl_3CH)''\\(C_6H_5CO)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2.$$

Aethylendibenzoyldiamid[1], $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_6H_5CO)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, isomer mit der vorigen Verbindung, bildet, aus Alkohol krystallisirt, schöne Nadeln; es entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Aethylendiamin neben der salzsauren Verbindung des letzteren.

Oenanthylidendibenzoyldiamid[2], $\left.\begin{matrix}(C_7H_{14})''\\(C_6H_5CO)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, durch Erhitzen von Oenanthol mit Benzamid entstehend, bildet farblose bei 128° schmelzende Krystalle. — Benzylendibenzoyldiamid:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH)''\\(C_6H_5CO)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2,$$

durch Erhitzen des Benzamids mit Benzaldehyd gewonnen, krystallisirt in seideglänzenden, bei 197° schmelzenden Nadeln; durch Erwärmen werden die ursprünglichen Verbindungen regenerirt.

Benzanilid (Phenylbenzamid), $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, bildet, aus Alkohol krystallisirt, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 161°, ist destillirbar, in Wasser unlöslich. Zu seiner Darstellung[3] lässt man Anilin auf Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid einwirken; das mit alkalischem Wasser gewaschene Product wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Das Benzanilid ist gegen Alkalien und Säuren sehr beständig; erst beim Schmelzen mit Kalihydrat wird es zersetzt. — Fünffach-Chlorphosphor[4] wirkt, gelinde mit Benzanilid erwärmt, im Sinne folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N + PCl_5 = POCl_3 + HCl + \left.\begin{matrix}(C_6H_5CCl)''\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N.$$

Die nach Entfernung des Phosphoroxychlorids bleibende Verbindung (Benzanilidylchlorid Gerhardt's) bildet, aus Benzol krystallisirt, Blätter

[1] A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 5, 246. [2] Medicus, Ann. Chem. Pharm. 157, 44. [3] Gerhardt, Compt. rend. 20, 1038. [4] Gerhardt, Ann. Chem. Pharm. 108, 217. — Wallach u. M. Hoffmann, daselbst 184, 79 ff.

Digitized by Google

(Schmelzpunkt 40°, Siedepunkt 310°); durch Wasser und Alkohol wird Benzanilid regenerirt; durch Einwirkung von Anilin entsteht eine Base, das Benzenyldiphenyldiamin, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5C)'''\\(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2$, gebildet, welche in kleinen, bei 144° schmelzenden Nadeln krystallisirt (vergl. S. 300).

Durch Einwirkung wasserfreier Schwefelsäure [1]) auf Benzanilid entsteht Benzoylsulfanilsäure, welche mit dem durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Sulfanilsäure erhaltenen Product identisch ist,

$$C_6H_4NHC_6H_5COSO_2OH.$$

Durch Substitution von Wasserstoffatomen des Radicals Phenyl im Benzanilid können zahlreiche Derivate desselben dargestellt werden:

Benzochloranilid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_4Cl\\H\end{matrix}\right\}N$, durch Einwirkung von Monochloranilin auf Benzoylchlorid dargestellt, bildet glänzende Nadeln.

Benzobromanilid [2]), $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_4Br\\H\end{matrix}\right\}N$, durch Zusatz von Brom in berechneter Menge zu dem in Eisessig gelösten Benzanilid erhalten, krystallisirt in dünnen bei 202° schmelzenden Tafeln.

Benzonitranilid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_4NO_2\\H\end{matrix}\right\}N$. Von dieser Verbindung sind drei Isomere dargestellt, welche gleichzeitig bei der Einwirkung von starker Salpetersäure auf Benzanilid [3]) entstehen. Das mit Wasser gewaschene Product wird aus Alkohol umkrystallisirt; zuerst scheidet sich die Paraverbindung aus, dann die Meta-, endlich die Orthoverbindung.

Orthobenzonitranilid krystallisirt in hellgelben, bei 95° schmelzenden Nadeln, liefert mit Kalihydrat Orthonitranilin (S. 152), durch Reduction mit Zinn und Salzsäure die Base Benzenylphenylendiamin (S. 252). Parabenzonitranilid bildet farblose, bei 199° schmelzende Prismen, wird durch Kali unter Bildung von Paranitranilin (S. 153) zersetzt, durch Zinn und Salzsäure zu Benzophenylendiamin, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CO)\\(C_6H_4)''\\H_3\end{matrix}\right\}N_2$, reducirt.

Metabenzonitranilid bildet breite, bei 144° (152° Ch. Bell [4])

[1]) Engelhardt u. Latschinoff, Zeitschr. Chem. 1868, 266. [2]) Meinecke, Berl. chem. Ges. 8, 564. [3]) Stöver, Berl. chem. Ges. 7, 463, 1314; Mears, das. 9, 774. [4]) Berl. chem. Ges. 7, 497.

Digitized by Google

schmelzende Nadeln; es ist auch durch Einwirkung von Metanitranilin (S. 154) auf Benzoylchlorid darzustellen.

Phenolbenzamid [1]), Benzoylamidophenol, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_4OH\\H\end{matrix}\right\}N$, durch Erhitzen von salzsaurem Orthoamidophenol (S. 167), mit Benzoylchlorid auf 150° dargestellt, krystallisirt in röthlichen, bei 103° schmelzenden Tafeln.

Parabenzotoluidid [2]), Paratolylbenzamid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_4CH_3\\H\end{matrix}\right\}N$, entsteht durch Einwirkung von Paratoluidin auf Benzoylchlorid; es bildet farblose, bei 155° schmelzende Nadeln. Durch Behandeln mit concentrirter Salpetersäure werden ein Mono- und ein Dinitroderivat erzeugt. Das erstere, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_3NO_2CH_3\\H\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt aus alkoholischer und alkalischer Lösung in gelben, bei 143° schmelzenden Nadeln; durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° wird dasselbe in Benzoësäure und α-Nitrotoluidin gespalten (S. 222; vergl. auch S. 261). Ein isomeres Benzonitrotoluidid [3]) ist durch Einwirkung von β-Nitroparatoluidin (S. 222) auf Benzoylchlorid in Prismen, welche bei 172° schmelzen, erhalten worden.

Parabenzoylamidodiphenyl [4]), $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\(C_{12}H_9)\\H\end{matrix}\right\}N$, ein Benzamid, in welchem ein Amidwasserstoff durch das Radical des Diphenyls ersetzt ist, entsteht durch Erhitzen von Paramidodiphenyl (S. 304) mit Benzoylchlorid; es bildet bei 226° schmelzende Krystalle.

Benzonaphtalid [5]), $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_{10}H_7\\H\end{matrix}\right\}N$, durch Erhitzen von α-Naphtylamin mit Benzoylchlorid erhalten, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, bei 156° schmelzenden Nadeln; es ist in Wasser fast unlöslich. Durch Einwirkung rauchender Salpetersäure werden zwei isomere Mononitroderivate, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_{10}H_6NO_2\\H\end{matrix}\right\}N$, erhalten. Das eine ist in kaltem Alkohol löslich, krystallisirt in gelblichen, bei 224° schmelzenden Prismen, das andere in gelben Säulen vom Schmelzpunkt 176°. Durch längeres

---

[1]) Morse, Berl. chem. Ges. 7, 1319. [2]) Kelbe, Berl. chem. Ges. 8, 875. [3]) C. Bell, das. 7, 1504. [4]) Lüddens, Berl. chem. Ges. 8, 872. [5]) Ebell, Berl. chem. Ges. 7, 1318.

Digitized by Google

Kochen mit Kalihydrat wird das erstere unter Bildung von Nitronaphtol (Schmelzpunkt 164⁰) zersetzt. Benzodinitronaphtalid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_{10}H_5(NO_2)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$, durch längere Einwirkung überschüssiger Salpetersäure auf Benzonaphtalid entstehend, krystallisirt in kleinen, bei 252⁰ schmelzenden Nadeln.

Derivate des Benzamids, welche durch Substitution des Wasserstoffs im Säureradical entstanden sind.

Metabrombenzamid[1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4BrCO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, Amid der Metabrombenzoësäure, dargestellt durch Erhitzen von Metabrombenzoësäureäther mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak bei 140⁰, bildet perlmutterglänzende, bei 150⁰ schmelzende Krystalle, welche schon durch Kochen mit Wasser partiell in Ammoniak und Brombenzoësäure zerlegt werden. — Metachlorbenzamid[2]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4ClCO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, durch Einwirkung starken wässerigen Ammoniaks auf Metachlorbenzoylchlorid erhalten, krystallisirt in gelben, bei 122⁰ schmelzenden, leicht sublimirenden Blättern. Orthochlorbenzamid, in analoger Weise aus Chlorsalylchlorid dargestellt, bildet Nadeln, welche bei 139⁰ schmelzen und unverändert sublimiren.

Paranitrobenzamid, $\left.\begin{matrix} C_6H_4NO_2CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, durch Einwirkung von Ammoniak auf Paranitrobenzoësäureäther gewonnen, bildet Krystalle vom Schmelzpunkt 198⁰. — Metanitrobenzamid, isomer der vorigen Verbindung, kann durch Einwirkung von Ammoniak auf Nitrobenzoylchlorid[3]) oder Nitrobenzoësäureäther erhalten werden und entsteht auch durch Schmelzen des nitrobenzoësauren Ammons. Das Metanitrobenzamid krystallisirt in gelben monoklinen Nadeln, welche bei 140⁰ schmelzen. Durch Reduction mit Schwefelammonium entstehen aus beiden isomeren Nitrobenzamiden die entsprechenden Amidobenzamide, $\left.\begin{matrix} C_6H_4NH_2CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$. Die Paraverbindung bildet hellgelbe, bei 179⁰ schmelzende Krystalle; sie enthält unter 170⁰ $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser. — Metamidobenzamid, in gelblichen wasserhaltigen Krystallen erhalten, ist eine einsäurige Base, welche gut krystallisirende Salze bildet, auch sich mit Salzen zu Doppelverbindungen vereinigt.

---

[1]) Engler, Berl. chem. Ges. 4, 707. [2]) Limpricht u. v. Uslar, Ann. Chem. Pharm. 102, 263 u. 106, 32. [3]) Field, Ann. Chem. Pharm. 65, 54. Beilstein u. Reichenbach, Ann. Chem. Pharm. 132, 14.

Digitized by Google

Metanitrobenzanilid[1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4NO_2CO\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Nitrobenzoylchlorid oder durch Erhitzen gleicher Molecüle Nitrobenzoësäure und Anilin auf 120°; aus siedendem Wasser krystallisirt es in glänzenden, bei 144° schmelzenden Nadeln; es ist sublimirbar. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird salzsaures Metamidobenzanilid gebildet, aus welchem durch Zersetzung mit kohlensaurem Natron und Ausschütteln mit Aether die freie Base, $\left.\begin{matrix}C_6H_4NH_2CO\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, in Nadeln vom Schmelzpunkt 114° gewonnen wird. — Metanitrobenzonitranilid[2]) (Dinitrobenzanilid), $\left.\begin{matrix}(C_6H_4NO_2CO)\\C_6H_4NO_2\\H\end{matrix}\right\}N$, durch Einwirkung von Metanitranilin auf Nitrobenzoylchlorid dargestellt, bildet Nadeln, welche bei 187° schmelzen; es ist in Wasser kaum löslich. Durch Behandeln mit Schwefelammonium werden beide Nitroradicale reducirt; man erhält eine bei 129° schmelzende Base, $\left.\begin{matrix}C_6H_4NH_2CO\\C_6H_4NH_2\\H\end{matrix}\right\}N$.

Dinitrobenzamid[3]), $\left.\begin{matrix}C_6H_3(NO_2)_2CO\\H_2\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt aus heissem Wasser in blassgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 177°; es wird durch Behandeln des Dinitrobenzoylchlorids mit wässerigem Ammoniak gewonnen. — Diamidobenzamid, $\left.\begin{matrix}C_6H_3(NH_2)_2CO\\H_2\end{matrix}\right\}N$, entsteht durch Reduction der obigen Verbindung mittelst Schwefelammoniums, krystallisirt schwierig in bräunlich gelben vierseitigen Nadeln; dasselbe bildet als zweisäurige Base gut krystallisirende Salze.

Dibenzamid[4]), $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\\H\end{matrix}\right\}N$.

Dasselbe bildet farblose, rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 144° (nach Landolt und Baumert 138°), ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Benzol. Das Dibenzamid entsteht durch Einwirkung von Kaliumamid auf in Aether

---

1) Bertagnini, Ann. Chem. Pharm. 79, 259; Engler u. Volkhausen, Berl. chem Ges. 8, 35. 2) Mac Hugh, Berl. chem. Ges. 7, 1266. 3) Muretow, Zeitschr. Chem. 1870, 641. 4) Landolt u. Baumert, Ann. Chem. Pharm. 111, 6. — Schäfer, daselbst 169, 111. — Barth u. Senhofer, Berl. chem. Ges. 9, 975.

Digitized by Google

gelöstes Benzoylchlorid neben Benzamid, welches in heissem Wasser leichter, als jenes, löslich ist, daher ohne Schwierigkeit von demselben getrennt wird. Ferner bildet sich Dibenzamid durch Zusatz von Wasser zu einem Gemisch von Benzonitril (7 Thle), Schwefelsäure (7 Thle.) und Phosphorsäureanhydrid (4 Thle) nach der Gleichung:

$$2C_6H_5CN + 2H_2O = \left.\begin{matrix}(C_6H_5CO)_2\\ H\end{matrix}\right\} N + H_3N.$$

Das Dibenzamid besitzt deutlich saure Eigenschaften; das eine Wasserstoffatom ist durch Metalle vertretbar. Die Natriumverbindung, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CO)_2\\ Na\end{matrix}\right\} N$, durch Auflösen des Dibenzamids in Natronlauge zu gewinnen, bildet flimmernde, in Aether lösliche Nadeln.

Als wasserhaltiges Dibenzamid [1]), $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CO)_2\\ H\end{matrix}\right\} N + 2H_2O$, ist die Verbindung beschrieben, welche durch Erhitzen von Benzamid in Salzsäuregas bei 130° entsteht. Dieselbe krystallisirt in Blättchen, welche in Wasser mit saurer Reaction löslich sind; durch Erhitzen über 100° wird sie in Benzoësäure und Benzamid zersetzt. Dies Verhalten spricht nicht für die angenommene Formel, da das Dibenzamid selbst viel beständiger ist.

Dibenzanilid [2]) (Phenyldibenzoylamid), $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CO)_2\\ C_6H_5\end{matrix}\right\} N$, krystallisirt aus Alkohol in feinen, bei 137° schmelzenden sublimirbaren Nadeln, ist in Wasser fast unlöslich; es wird dargestellt durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzanilid:

$$C_6H_5COCl + \left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\ C_6H_5\\ H\end{matrix}\right\} N = HCl + \left.\begin{matrix}(C_6H_5CO)_2\\ C_6H_5\end{matrix}\right\} N.$$

Eine Verbindung von derselben Zusammensetzung, aber anderen Eigenschaften, entsteht durch Erhitzen [3]) von Benzoësäure (2 Mol.) mit Phenylsenföl (1 Mol.) im geschlossenen Rohr auf 130 bis 150° nach der Gleichung:

$$2C_6H_5COOH + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\ CS\end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix}(C_6H_5CO)_2\\ C_6H_5\end{matrix}\right\} N + CO_2 + H_2S.$$

Die Verbindung bildet weisse, bei 155° schmelzende, Blätter.

Salicylamid [4]), das Amid der Salicylsäure, $\left.\begin{matrix}C_6H_4OHCO\\ H_2\end{matrix}\right\} N$, krystallisirt in glänzenden, gelblichen Blättchen vom Schmelzpunkt 142°; es

---

[1]) Schäfer, Ann. Chem. Pharm. **169**, 111. [2]) Gerhardt u. Chiozza, Ann. chim. phys. [3], **46**, 137. [3]) Losanitsch, Berl. chem. Ges. **6**, 176. [4]) Procter, Ann. Chem. Pharm **48**, 69. Cahours, Ann. chim. phys. [3] **10**, 350.

Digitized by Google

ist bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar, in kaltem Wasser kaum, in Alkohol, Aether leicht löslich. Das Salicylamid wird durch längeres Stehenlassen von Salicylsäure-Methyl (oder Aethyl) mit dem fünffachen Volumen gesättigten wässrigen Ammoniaks und durch nachheriges vorsichtiges Verdunsten dargestellt; zur Reinigung wird das rohe Amid aus Aether umkrystallisirt. Das Salicylamid entsteht auch durch Erhitzen des salicylsauren Ammons.

Benzoylsalicylamid [1]), $\left.\begin{array}{r} C_6H_4OHCO \\ C_6H_5CO \\ H \end{array}\right\} N$, entsteht unter Bildung von Salzsäure durch Erhitzen gleicher Molecüle Benzoylchlorid und Salicylamid auf 140°; der mit Aether gewaschene Rückstand wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das Benzoylsalicylamid bildet sehr feine Nadeln, löst sich leicht in wässerigem Ammoniak; das eine Wasserstoffatom ist durch Metalle, z. B. Kupfer, Blei, Silber, ersetzbar.

Salicylanilid [2]), Phenylsalicylamid, $\left.\begin{array}{r} C_6H_4OHCO \\ C_6H_5 \\ H \end{array}\right\} N$, krystallisirt in Prismen vom Schmelzpunkt 135°, ist in Wasser fast gar nicht, in Alkohol ziemlich löslich; es wird dargestellt durch Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf ein Gemisch von Salicylsäure und Anilin; durch Austritt eines Molecüls Wasser aus dem zuerst gebildeten salicylsauren Anilin entsteht das Salicylanilid, welches wohl zu unterscheiden ist von der S. 298 beschriebenen und fälschlich Salicylanilid genannten Verbindung.

In entsprechender Weise ist aus Paranitranilin und Salicylsäure das Salicylnitranilid, $\left.\begin{array}{r} C_6H_4OHCO \\ C_6H_4NO_2 \\ H \end{array}\right\} N$, in bei 218° schmelzenden Nadeln gewonnen worden.

Nitrosalicylamid [3]), $\left.\begin{array}{r} C_6H_3NO_2(OH)CO \\ H_2 \end{array}\right\} N$, wird durch Stehenlassen von Nitrosalicylsäuremethyläther mit concentrirtem Ammoniak, wie das Salicylamid, dargestellt; es bildet gelbe, glänzende Krystalle, ist in kaltem Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich; es besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure.

Paraoxybenzamid [4]), dem Salicylamid isomer, $\left.\begin{array}{r} C_6H_4OHCO \\ H_2 \end{array}\right\} N$, krystallisirt aus Wasser mit einem Molecül Krystallwasser in feinen Nadeln mit rhombischem Querschnitt, ist in Alkohol und in heissem Wasser leicht, in Aether schwer, in Chloroform und Benzol gar nicht löslich;

---

[1]) Gerhardt u. Chiozza, Compt. rend. **37**, 86. [2]) Wanstrat, Berl. chem. Ges. **6**, 336. [3]) Cahours, Ann. chim. phys. [3] **10**, 352. [4]) O. Hartmann, Journ. pr. Ch. [2] **16**, 48.

Digitized by Google

das wasserfreie Product schmilzt bei 162°. Das Paraoxybenzamid wird am zweckmässigsten dargestellt durch zehnstündiges Erhitzen von 1 Thl. Paraoxybenzoësäure-Aethyläther mit 3 bis 4 Thln. concentrirten wässerigen Ammoniaks bei 130°. Das Amid wird von dem kaum löslichen, unzersetzten Aether leicht getrennt und durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt.

Das Paraoxybenzamid zeigt sowohl basische, wie saure Eigenschaften. Das Natronsalz, $\left.\begin{matrix} C_6H_4ONaCO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, fällt als weisser Niederschlag bei Zusatz von Natronlauge zu einer alkoholischen Lösung des Amids aus. Trockne Salzsäure wird von dem Amid in dem Maasse absorbirt, dass sich die Verbindung, $\left.\begin{matrix} C_6H_4OHCO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N . 2\,HCl$, bildet, welche mit Wasser unter Rückbildung des Amids leicht zerfällt.

Durch Erhitzen des Amids für sich oder besser mit Phosphorsäure-Anhydrid wird unter Austritt von Wasser das Nitril der Paraoxybenzoësäure (Paracyanphenol), C_6H_4OHCN, gebildet.

Paraoxybenzanilid [1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4OHCO \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt aus heissem Wasser, in welchem es sehr schwer löslich ist, in gelblichen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 196 bis 197°; es löst sich leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Aether. Seine Darstellung ist der des Salicylanilids analog. Im chemischen Verhalten sind diese beiden Anilide ausserordentlich ähnlich; sie sind gegen concentrirte Säuren und Alkalien höchst beständig. In letzteren lösen sie sich leicht unter Bildung von Salzen.

Das Amid der Oxybenzoësäure, dessen Gewinnung aus ihren Aethern mittelst Ammoniaks ohne Schwierigkeit gelingen wird, ist noch nicht beschrieben worden.

Dagegen ist das Oxybenzanilid [2]), welches mit dem Salicyl- und Paraoxybenz-Anilid isomer ist, bekannt; es bildet weisse, seideglänzende Schüppchen vom Schmelzpunkt 154 bis 155°, ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol sehr leicht löslich. In seinem Verhalten ist es seinen Isomeren sehr ähnlich.

Anisamid [3]), Methylparaoxybenzamid, $\left.\begin{matrix} C_6H_4OCH_3CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, wird durch Einwirkung von trocknem Ammoniak auf Anisylchlorid, oder durch Digeriren von einem Aether der Anissäure mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit dargestellt und krystallisirt aus Alkohol in Prismen.

---

[1]) Privatmittheilung von Kupferberg. [2]) Privatmittheilung von demselben. [3]) Cahours, Journ. pr. Ch. 45, 149.

Anisanilid [1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4OCH_3CO \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, durch Behandeln von Anisylchlorid mit Anilin und Umkrystallisiren der Masse mit Alkohol dargestellt, bildet feine, sublimirbare Nadeln. (Ueber eine eigenthümliche Bildungsweise des Anisanilids aus Benzanishydroxamsäure s. weiter unten S. 496.)

Amide der mit Benzoësäure homologen Säuren.

Die Amide der Ortho- und Para-toluylsäure, $C_6H_4CH_3COOH$, sind dargestellt. Orthotoluylamid [2]), $C_8H_9ON = \left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, bildet atlasglänzende, bei 138° schmelzende Nadeln; es wird aus dem Nitril der Orthotoluylsäure durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 130° gewonnen.

Paratoluylamid [3]), der vorigen Verbindung isomer, krystallisirt in feinen bei 136° schmelzenden Nadeln, ist in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; es wird als Nebenproduct bei der Darstellung des Paratoluylsäurenitrils durch Einwirkung von Rhodankalium auf Paratoluylsäure gewonnen.

Ein Oxytoluylamid, Kresotinamid, $\left.\begin{matrix} C_6H_3OH(CH_3)CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, ist nicht näher beschrieben, nur erwähnt (Biedermann, Berl. chem. Ges. 6, 325.)

Das mit den Toluylamiden isomere Phenylacetamid,

$$C_8H_9ON = \left.\begin{matrix} CH_2C_6H_5CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N,$$

krystallisirt aus Alkohol in weissen glänzenden, bei 156° schmelzenden Blättern, ist in Wasser, auch in Aether wenig löslich. Dasselbe wird dargestellt durch Erhitzen von Benzylcyanid, $CH_2C_6H_5CN$, mit alkoholischem Schwefelkalium [4]), oder mit Wasser [5]) (zu gleichen Molecülen) auf 250°. Das Amid entsteht durch Addition der Elemente von Wasser:

$$CH_2C_6H_5CN + H_2O = \left.\begin{matrix} CH_2C_6H_5CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Das Phenylacetamid entsteht auch durch Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid [6]) der Phenylessigsäure, $CH_2C_6H_5COCl$, sowie durch Erhitzen von Phenylessigsäureäthyläther mit weingeistigem Ammoniak auf 140°.

---

[1]) Cahours, Journ. pr. Ch. **45**, 149. [2]) Weith, Jahresber. d. Chem. 1873, 616. [3]) Spica, Berl. chem. Ges. **9**, 82. [4]) Weddige, Journ. pr. Ch. [2], **7**, 99. [5]) Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. **184**, 318. [6]) Strecker, Ann. Chem. Pharm. **113**, 56.

Digitized by Google

Durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor [1]) auf das Phenylacetamid entsteht wesentlich Benzylcyanid neben Salzsäure und Phosphoroxychlorid nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} CH_2C_6H_5CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + PCl_5 = CH_2C_6H_5CN + 2HCl + POCl_3.$$

Mit Aldehyd treten nach Zusatz von wenig Salzsäure 2 Mol. Amid unter Ausscheidung von Wasser zu der Verbindung

$$(CH_3CH)'' \left(\left.\begin{matrix} CH_2C_6H_5CO \\ H \end{matrix}\right\} N\right)_2$$

zusammen, welche in weissen, bei 228° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Mandelsäureamid [2]), Phenylglycolamid,

$$C_8H_9O_2N = \left.\begin{matrix} CHC_6H_5(OH)CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N,$$

bildet Krystalle vom Schmelzpunkt 131°, welche in heissem Wasser und Alkohol leicht, in Aether kaum löslich sind; es wird erhalten aus dem durch Einwirkung von Salzsäure auf blausäurehaltiges Bittermandelöl entstehenden Körper, $C_{15}H_{13}NO_2$, und zwar durch Erhitzen desselben mit Wasser auf 180°; neben dem Amid bildet sich Benzaldehyd nach der Gleichung:

$$C_{15}H_{13}NO_2 + H_2O = \left.\begin{matrix} CHC_6H_5(OH)CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + C_6H_5COH.$$

Cinnamid [3]), das Amid der Zimmtsäure,

$$C_9H_9ON = \left.\begin{matrix} C_2H_2C_6H_5CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N,$$

krystallisirt in Blättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 141·5°; es entsteht durch Einwirkung von concentrirtem Ammoniak auf Zimmtsäurechlorid (s. d. Lehrb. II, 103) neben Chlorammonium.

Cinnanilid [4]), Phenylcinnamid, $\left.\begin{matrix} C_2H_2C_6H_5CO \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt in feinen sublimirbaren Nadeln; es wird durch Behandeln von Zimmtsäurechlorid mit Anilin dargestellt und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt.

Cuminamid [5]), $C_{10}H_{13}ON = \left.\begin{matrix} C_6H_4C_3H_7CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt aus heisser wässriger Lösung in Tafeln oder Nadeln; es ist in kaltem Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich, wird von starken Säuren, wie von Alkalien nur sehr langsam angegriffen. Zur Darstellung wird

[1]) Wallach, Ann. Chem. Pharm. 184, 32. [2]) Zinin, Jahresber. d. Chem. 1868, 624. [3]) v. Rossum, Jahresber. d. Chem. 1866, 364. [4]) Cahours, Journ. pr. Chem. 45, 142. [5]) Field, Ann. Chem. Pharm. 65, 45. Gerhardt, das. 87, 79 u. 299.

Digitized by Google

Cuminsäurechlorid (s. d. Lehrb. II, 234) mit kohlensaurem Ammon gelinde erwärmt oder mit trocknem Ammoniak in der Kälte behandelt, und das Product durch Waschen mit kaltem Wasser gereinigt. Das Cuminamid bildet sich auch durch starkes Erhitzen des cuminsauren Ammons, sowie durch Behandeln des Cumonitrils, $C_6H_4C_3H_7CN$, mit alkoholischer Kalilauge.

Cuminanilid[1]), Phenylcuminamid, $\left.\begin{matrix}C_6H_4C_3H_7CO\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln; es wird durch Einwirkung von Anilin auf Cuminsäurechlorid dargestellt.

Naphtoylamid, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7CO\\H_2\end{matrix}\right\}N$. Den beiden bekannten Naphtoësäuren (α und β), $C_{10}H_7COOH$, entsprechen zwei isomere Amide. α-Naphtoylamid[2]) (Amid der Menaphtoxylsäure), krystallisirt in weissen, sublimirbaren, bei 204° schmelzenden Nadeln; es ist in Wasser unlöslich. Dasselbe wird durch Lösen des α-Naphtylcyanürs in alkoholischer Natronlauge (neben geringen Mengen Naphtoësäure) erhalten nach der Gleichung:

$$C_{10}H_7CN + H_2O = \left.\begin{matrix}C_{10}H_7CO\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

α-Naphtoylanilid, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7CO\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, bildet seideglänzende, bei 160° schmelzende Krystalle; es entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Naphtoylchlorid.

β-Naphtoylamid[3]), $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7CO\\H_2\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt in kleinen, bei 192° schmelzenden Tafeln, ist unzersetzt destillirbar; es entsteht durch gelindes Erwärmen von gleichen Gewichtstheilen β-Naphtoylchlorid und kohlensaurem Ammon; aus der trocknen Masse wird das Amid durch kochenden Alkohol extrahirt.

β-Naphtoylanilid, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7CO\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, durch Einwirkung von Anilin auf das Chlorid (in Benzollösung) dargestellt, krystallisirt in sublimirbaren, bei 170° schmelzenden Blättchen, das β-Naphtoylparatoluidid, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7CO\\C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}N$, in seideglänzenden, bei 191° schmelzenden Nadeln.

---

[1]) Cahours, Journ. pr. Chem. 45, 129. [2]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 1, 39. [3]) Vieth, Ann. Chem. Pharm. 180, 320. Ueber Darstellung der β-Naphtoësäure s. Merz u. Mühlhäuser, Zeitschr. Chem. 6, 396.

Digitized by Google

Amidartige Derivate des Hydroxylamins.

Von den Derivaten des Hydroxylamins, $\left.\begin{matrix}H_2\\OH\end{matrix}\right\}N$, sind diejenigen, welche durch Eintritt des Radicals Benzoyl an Stelle von Wasserstoff entstehen, am besten erforscht, und sollen hier im Anschluss an Benzamid und dessen Homologen zugleich mit einigen anderen Abkömmlingen abgehandelt werden. Die Untersuchungen über die hierher gehörigen Körper beanspruchen ein besonderes Interesse, weil sich mit Sicherheit ergeben hat, dass — entgegen den heutigen Anschauungen — alle drei Wasserstoffatome des Hydroxylamins verschiedene Funktionen ausüben.

Benzoylhydroxylamin[1]), Benzhydroxamsäure, $(C_6H_5CO)H_2ON$, vielleicht $\left.\begin{matrix}H_2\\(C_6H_5CO)O\end{matrix}\right\}N$.

Das Benzoylhydroxylamin krystallisirt aus Wasser in rhombischen Blättchen oder Tafeln, ist in Wasser ziemlich löslich (mit saurer Reaction), löst sich leicht in Alkohol, wenig in Aether; es schmilzt bei 124 bis 125°. Dasselbe entsteht neben geringen Mengen Dibenzoylhydroxylamin durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine wässerige Lösung von Hydroxylamin, welche durch Zersetzung einer Lösung von 1 Thl. salzsauren Hydroxylamins in 8 Thln. Wasser mit überschüssiger Soda gewonnen wird. Das Benzoylchlorid, welches nach und nach unter Abkühlen einzutragen ist, wird zuerst fast ausschliesslich vom Hydroxylamin, nicht von dem Wasser, zersetzt. Nach beendigter Reaction wird das Benzoylhydroxylamin durch Barythydrat als schwerlösliches Barytsalz gefällt; aus diesem kann durch Schwefelsäure die Benzhydroxamsäure erhalten werden. Das gleichzeitig entstandene Dibenzoylhydroxylamin wird wegen seiner Schwerlöslichkeit ausgeschieden und kann durch Alkohol von beigemengter Benzhydroxamsäure befreit werden. Diese letztere ist eine einbasische Säure, welche jedoch vorzugsweise saure Salze bildet; das saure Kaliumsalz krystallisirt wasserfrei in rhombischen Blättchen, das Natriumsalz hält 3 Mol. Krystallwasser. Die dargestellten Zink-, Calcium- und Bariumsalze sind neutral; jedoch ist auch ein saures Bariumsalz bekannt. Mit Eisenchlorid entsteht in der wässrigen Lösung eines Salzes oder der Säure ein dunkelrother Niederschlag, welcher sich mit kirschrother Farbe im Ueberschuss des Fällungsmittels löst.

Das Benzoylhydroxylamin zerfällt durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren in Benzoësäure und ein Hydroxylaminsalz, z. B.:

$$(C_6H_5CO)H_2ON + HCl + H_2O = C_6H_5COOH + \left.\begin{matrix}H_3\\OH\end{matrix}\right\}NCl.$$

---

[1]) Lossen, Ann. Chem. Pharm. 161, 347.

Digitized by Google

Bei der Destillation zerfällt die Benzhydroxamsäure partiell in Kohlensäure und Anilin nach der Gleichung:

$$(C_6H_5CO)H_2ON = CO_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Benzhydroxamsäure-Aethyl [1]), $(C_6H_5CO)OC_2H_5HN$ (isomer mit der weiter unten beschriebenen Aethylbenzhydroxamsäure), wird erhalten durch Stehenlassen von Jodäthyl mit einer alkoholischen Lösung von Benzhydroxamsäure (1 Mol.) und Kalihydrat (2 Mol.). Die entstandene Kaliumverbindung wird sodann durch Kohlensäure zersetzt. Der Aethyläther bildet rhombische, bei 64° schmelzende Tafeln, welche leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser löslich sind; er ist eine sehr schwache Säure. Durch Erhitzen mit Salzsäure zerfällt der Aether in Benzoësäure und Aethoxylamin:

$$(C_6H_5CO)OC_2H_5HN + H_2O = C_6H_5COOH + \left.\begin{matrix}C_2H_5O\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Dibenzoylhydroxylamin [2]), Dibenzhydroxamsäure, $(C_6H_5CO)_2HON$, wohl $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CO)\\(C_6H_5CO)O\\H\end{matrix}\right\}N.$

Dasselbe bildet, aus Alkohol krystallisirt, Prismen, ist in Wasser kaum, in kaltem Alkohol und Aether sehr schwer löslich und schmilzt bei 145 bis 146°. Die Bildung desselben aus Hydroxylamin ist oben erwähnt. Zur Darstellung kann man unreines salzsaures Hydroxylamin anwenden, indem man ein durch Zinn reducirtes Gemisch von Salpeter- und Salzsäure mit kohlensaurem Natron ausfällt, und das Filtrat mit Benzoylchlorid behandelt; man erhält bis zu 50 Proc. der berechneten Ausbeute. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit ist die Substanz leicht zu reinigen.

Das Dibenzoylhydroxylamin bildet als einbasische Säure neutrale Salze; das Kalium-, sowie Natrium-Salz krystallisiren; die Blei- und Silberverbindungen sind unlöslich. Eisenchlorid erzeugt keine Färbung.

Mit verdünnten Säuren erhitzt, zerfällt Dibenzhydroxamsäure in Benzoësäure und ein Hydroxylaminsalz; durch Erwärmen alkalischer Lösungen bildet sich Benzoylhydroxylamin und Benzoësäure. Das eine Radical Benzoyl ist demnach fester gebunden, als das zweite. In wässeriger Lösung wird das dibenzhydroxamsaure Kali beim Erhitzen vollständig in Kohlensäure, Diphenylharnstoff (s. diesen) und benzoësaures Kali zersetzt [3]) nach der Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}(C_6H_5CO)O\\(C_6H_5CO)\\K\end{matrix}\right\}N + H_2O = CO_2 + CO(NHC_6H_5)_2 + 2C_6H_5COOK.$$

---

[1]) Waldstein, Ann. Chem. Pharm. 181, 384. [2]) Lossen, Ann. Chem. Pharm. 161, 357. [3]) Rotermund, Ann. Chem. Pharm. 175, 257.

Digitized by Google

Bei der trocknen Destillation [1]) der Dibenzhydroxamsäure bilden sich ausser Kohlensäure Benzanilid, Benzoësäure und cyansaures Phenyl; letztere beiden Producte entstehen nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5CO)O\\ C_6H_5CO\\ H\end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix}CO\\ C_6H_5\end{matrix}\right\} N + C_6H_5COOH.$$

Dibenzhydroxamsäure-Aethyläther [2]), $(C_6H_5CO)_2OC_2H_5N$ $= \left.\begin{matrix}(C_6H_5CO)O\\ C_6H_5CO\\ C_2H_5\end{matrix}\right\} N$ (?), krystallisirt in schönen, bei 58° schmelzenden Prismen, welche in Alkohol und Aether leicht löslich sind; er wird durch Einwirkung von mit Aether verdünntem Jodäthyl auf dibenzhydroxamsaures Silber erhalten. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure zerfällt der Aether in Benzoësäure, salzsaures Hydroxylamin und Benzoësäure-Aethyläther:

$$(C_6H_5CO)_2OC_2H_5N + HCl + 2H_2O = C_6H_5COOH + \left.\begin{matrix}H_3\\ OH\end{matrix}\right\} NCl$$
$$+ C_6H_5COOC_2H_5.$$

Durch starke Kalilauge bildet sich neben benzoësaurem Kali äthylbenzhydroxamsaures Kali:

$$(C_6H_5CO)_2OC_2H_5N + 2KOH = (C_6H_5CO)C_2H_5OKN$$
$$+ C_6H_5COOK + H_2O.$$

Auch bei dieser Reaction zeigt sich, dass das eine Benzoylradical fester gebunden ist, als das andere, welches als Benzoësäure leicht eliminirt wird.

Die Aethylbenzhydroxamsäure [3]), eine schwache Säure, krystallisirt in glänzenden, bei 54° schmelzenden Tafeln; sie ist isomer mit dem oben beschriebenen benzhydroxamsauren Aethyl; während dieses mit Salzsäure in Benzoësäure und Aethoxylamin zerfällt (s. S. 492), wird die Aethylbenzhydroxamsäure in Benzoësäureäther und Hydroxylamin zerlegt nach der Gleichung:

$$(C_6H_5CO)C_2H_5HON + H_2O = C_6H_5COOC_2H_5 + \left.\begin{matrix}H_2\\ OH\end{matrix}\right\} N.$$

Diese Reactionen gestatten noch keinen sichern Einblick in die wahre Constitution der beiden isomeren Verbindungen.

Der Methyläther der Dibenzhydroxamsäure,

$$(C_6H_5CO)_2OCH_3N,$$

wird, wie die Aethylverbindung, aus dibenzhydroxamsaurem Silber und Jodmethyl als ölige Flüssigkeit erhalten. Durch Kalilauge entsteht das

---

[1]) Pieschel, Ann. Chem. Pharm. **175**, 305. [2]) Eiseler, daselbst **175**, 326.
[3]) Lossen u. Zanni, Ann. Chem. Pharm. **182**, 220.

Digitized by Google

Kaliumsalz der Methylbenzhydroxamsäure, $(C_6H_5CO)CH_3OKN$, neben benzoësaurem Kali; die freie Säure bildet rectanguläre, bei 64⁰ schmelzende Tafeln. Die Aethyl- resp. Methyläther der Methyl- sowie Aethylbenzhydroxamsäure (durch Einwirkung von Jodäthyl oder Jodmethyl auf die Kaliumsalze darzustellen) sind einander sehr ähnliche ölige Flüssigkeiten, welche durch gelindes Erwärmen mit Salzsäure unter Aufnahme der Elemente eines Moleculs Wasser in Benzoësäure-Aether und Aethyl- resp. Methylhydroxylamin zerfallen im Sinne folgender Gleichungen:

$$\underbrace{(C_6H_5CO)C_2H_5OCH_3N}_{\text{äthylbenzhydroxams. Methyl}} + H_2O = C_6H_5COOC_2H_5 + \underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3O\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Methoxylamin}}$$

$$\underbrace{(C_6H_5CO)CH_3OC_2H_5N}_{\text{methylbenzhydroxams. Aethyl}} + H_2O = C_6H_5COOCH_3 + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2H_5O\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Aethoxylamin.}}$$

Ob sich aus diesen Reactionen für die Aethylbenzhydroxamsäure die rationelle Formel: $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_2H_5O\\H\end{matrix}\right\}N$, für die Methylbenzhydroxamsäure:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\CH_3O\\H\end{matrix}\right\}N$$

ergiebt, muss noch unentschieden bleiben.

Tribenzoylhydroxylamin[1]), $(C_6H_5CO)_3ON$.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Silbersalz der Dibenzhydroxamsäure entstehen zwei Körper von der gleichen Zusammensetzung[2]) nach der Gleichung:

$$(C_6H_5CO)_2OAgN + C_6H_5COCl = (C_6H_5CO)_3ON + AgCl.$$

Beide isomere Verbindungen, deren Existenz nach heutigen Anschauungen nicht vorauszusehen war, sollen als α- und β-Tribenzoylhydroxylamin unterschieden werden. Zur Darstellung lässt man das Silbersalz (10 Thle.) mit dem dreifachen Volumen Benzol gemischt nach Zusatz von Chlorbenzoyl (4 Thle.) einige Zeit stehen. Aus dem Rückstande wird durch Aether wesentlich die β-Verbindung gelöst; der Rest giebt an heissen Alkohol α-Tribenzoylhydroxylamin ab; die beigemengte Dibenzhydroxamsäure kann durch Waschen mit Sodalösung beseitigt werden.

α-Tribenzoylhydroxylamin, $(C_6H_5CO)_3ON$, krystallisirt in glänzenden Prismen, welche bei 142⁰ schmelzen, bei 190⁰ sich zersetzen; es ist in Wasser, sowie in Aether unlöslich.

---

[1]) Lossen, Ann. Chem. Pharm. **161**, 360; **175**, 299. Steiner, das. **178**, 225.
[2]) Nach der neuesten Untersuchung Lossen's (Ann. Chem. Pharm. **186**, 3. Anm.) sogar drei.

Digitized by Google

β-Tribenzoylhydroxylamin bildet grosse Prismen, welche bei 100° schmelzen und in heissem Alkohol, sowie in Aether löslich sind. Während die beiden Verbindungen nach ihren physikalischen Eigenschaften total verschieden sind, zeigt ihr chemisches Verhalten eine auffällige Uebereinstimmung: Durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge entstehen aus beiden Verbindungen benzoësaures und dibenzhydroxamsaures Kali; durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150° werden beide in Benzoësäure und Hydroxylamin zerlegt. Auch die Producte der trocknen Destillation beider Isomeren sind die gleichen: cyansaures Phenyl, Benzoësäureanhydrid, Kohlensäure und Dibenzanilid (S. 485); erstere entstehen nach der Gleichung:

$$(C_6H_5CO)_3ON = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\CO\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\} O.$$

Die letzteren bilden sich wahrscheinlich durch secundäre Einwirkung der ersteren auf einander nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CO\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\} O = CO_2 + \left.\begin{matrix}(C_6H_5CO)_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\} N.$$

Das vollständig gleiche Verhalten beider Tribenzoylhydroxylamine beim Erhitzen, gegen Kalilauge und Salzsäure, lässt die Annahme zu, dass das eine mit dem andern polymer sei. Nach der einfachen Constitution des Hydroxylamins, $\left.\begin{matrix}H_2\\OH\end{matrix}\right\} N$, war nur ein Tribenzoylhydroxylamin zu erwarten.

Derivate des Hydroxylamins mit dem Radical der Anissäure.

Anisylhydroxylamin, Anishydroxamsäure [1]),

$$(C_6H_4OCH_3CO)H_2ON.$$

Diese Verbindung wird ganz analog dem Benzoylhydroxylamin (S. 491) durch Einwirkung von Anisylchlorid auf eine Lösung von Hydroxylamin dargestellt; von beigemengtem Dianishydroxylamin wird Anishydroxamsäure durch kochendes Wasser getrennt, in welchem ersteres unlöslich ist. Die Anishydroxamsäure krystallisirt in Blättchen, welche bei 156 bis 157° schmelzen, in Alkohol leicht, in Aether nicht löslich sind.

Dianisylhydroxylamin, Dianishydroxamsäure [2]),

$$(C_6H_4OCH_3CO)_2HON,$$

krystallisirt, der Dibenzhydroxamsäure ähnlich, in Nadeln, welche bei 142 bis 143° schmelzen, ist in Wasser, Aether unlöslich, in Alkohol

---

[1]) Lossen, Ann. Chem. Pharm. 175, 284. [2]) Lossen, das. S. 287.

Digitized by Google

schwer löslich. Durch überschüssiges Barytwasser wird sie in Anissäure und Anishydroxamsäure zerlegt.

Von besonderem Interesse sind die Verbindungen, welche ausser dem Radical Anisyl Benzoyl enthalten. Es hat sich gezeigt, dass ganz verschiedene Körper von gleicher Zusammensetzung resultiren, wenn man Benzhydroxamsäure mit Anisylchlorid oder wenn man Anishydroxamsäure mit Benzoylchlorid behandelt. Die beiden durch die Radicale substituirten Wasserstoffatome sind demnach in ihren Funktionen ungleich.

Benzanishydroxamsäure[1], $(C_6H_5CO)(C_6H_4OCH_3CO)OHN$, bildet, aus Alkohol krystallisirt, Prismen vom Schmelzpunkt 131 bis 132°; sie wird durch Einwirkung von Anisylchlorid auf Benzhydroxamsäure dargestellt. Bei verschiedenen Reactionen wird das Radical Anisyl leichter eliminirt, als das Benzoyl. So entsteht durch überschüssiges Barytwasser neben benzhydroxamsaurem Barium anissaures Salz. Wird das Kaliumsalz der Benzanishydroxamsäure in wässriger Lösung erwärmt, so zerfällt es in Kohlensäure, Diphenylharnstoff und anissaures Kali nach der Gleichung:

$$2(C_6H_5CO)(C_6H_4OCH_3CO)OKN + H_2O = CO_2 + CO(NHC_6H_5)_2 + 2C_6H_4OCH_3COOK.$$

Durch Erhitzen der Benzanishydroxamsäure werden als Zersetzungsproducte: Kohlensäure, Anisanilid, $\left.\begin{array}{r}C_6H_4(OCH_3)CO\\C_6H_5\\H\end{array}\right\}N$ (vergl. S. 488), Anissäure und cyansaures Phenyl erhalten.

Die durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Anishydroxamsäure entstehende Anisbenzhydroxamsäure[2],

$$(C_6H_4OCH_3CO)(C_6H_5CO)OHN,$$

welche mit Benzanishydroxamsäure (s. oben) isomer ist, krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 147 bis 148°. Durch Behandlung mit Barytwasser wird sie in Benzoësäure und Anishydroxamsäure zerlegt. Die wässerige Lösung des Kaliumsalzes zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure, Dimethoxyphenylharnstoff und benzoësaures Kali nach der Gleichung:

$$2(C_6H_4OCH_3CO)(C_6H_5CO)OKN + H_2O = CO_2 + CO(NHC_6H_4OCH_3)_2 + 2C_6H_5COOK.$$

Als Zersetzungsproducte bei der trocknen Destillation[3] sind beobachtet: Kohlensäure, Benzoylanisidin, $\left.\begin{array}{r}C_6H_4OCH_3\\C_6H_5CO\\H\end{array}\right\}N$, Benzoësäure und cyansaures Methoxyphenyl, $\left.\begin{array}{r}C_6H_4OCH_3\\CO\end{array}\right\}N$.

---

[1] Lossen, Ann. Chem. Pharm. **175**, 288. [2] Lossen, daselbst S. 294.
[3] Pieschel, Ann. Chem. Pharm. **175**, 312.

Auch die Aethyläther[1]) beider Isomeren sind aus den betreffenden Silbersalzen mittelst Jodäthyls dargestellt und verhalten sich total verschieden. Benzanishydroxamsäureäthyl bildet dicke rhombische, bei 69° schmelzende Tafeln, Anisbenzhydroxamsäureäthyl krystallisirt in vierseitigen Prismen mit dem Schmelzpunkt 79°. Durch Kalilauge wird ersteres in Anissäure und Aethylbenzhydroxamsäure (S. 493) zerlegt; das isomere Anisbenzhydroxamsäureäthyl zerfällt in Benzoësäure und Aethylanishydroxamsäure. Durch concentrirte Salzsäure wird die eine Aethylverbindung in Anissäure, Benzoësäureäther und Hydroxylamin, die andere in Benzoësäure, Anissäureäther und Hydroxylamin zerlegt.

Durch die letzte Abhandlung Lossen's[2]) ist zur Evidenz erwiesen, dass die drei Wasserstoffatome des Hydroxylamins, wenn sie durch Säureradicale ersetzt werden, sich verschiedenartig verhalten. Durch Einwirkung von Benzoyl- oder Anisylchlorid auf das Silbersalz einer Dihydroxamsäure entstehen neben Chlorsilber Derivate des Hydroxylamins, in welchem die drei Wasserstoffatome durch Radicale substituirt sind. Es hat sich nun gezeigt, dass es nicht gleichgültig ist, in welcher Reihenfolge die Säureradicale in das Hydroxylamin eingeführt werden. Auf diese Weise sind drei Reihen isomerer Verbindungen erhalten worden, welche Hydroxylamin darstellen, in welchem zwei Wasserstoffatome durch Benzoyl, das dritte durch Anisyl vertreten sind. Die Entstehung dieser Körper wird durch folgende Gleichungen erläutert:

I.[3])

$$\underbrace{(C_6H_5CO)(C_6H_4OCH_3CO)OAgN}_{\text{Benzanishydroxamsaures Silber}} + C_6H_5COCl = AgCl$$
$$+ \underbrace{(C_6H_5CO)(C_6H_4OCH_3CO)(C_6H_5CO)ON.}_{\text{Benzanisbenzhydroxylamin}}$$

II.[4])

$$\underbrace{(C_6H_5CO)_2OAgN}_{\text{Dibenzhydroxamsaures Silber}} + C_6H_4OCH_3COCl = AgCl$$
$$+ \underbrace{(C_6H_5CO)_2(C_6H_4OCH_3CO)ON.}_{\text{Dibenzanishydroxylamin.}}$$

III.[5])

$$\underbrace{(C_6H_4OCH_3CO)(C_6H_5CO)OAgN}_{\text{Anisbenzhydroxamsaures Silber}} + C_6H_5COCl = AgCl$$
$$+ \underbrace{(C_6H_4OCH_3CO)(C_6H_5CO)_2ON}_{\text{Anisdibenzhydroxylamin.}}$$

---

[1]) Eiseler, Ann. Chem. Pharm. 175, 336. [2]) Daselbst, 186, 1 ff. Dieselbe konnte erst berücksichtigt werden, nachdem das Obige zum Druck abgesandt war. [3]) Daselbst, 186, S. 8. [4]) Daselbst, S. 21. [5]) Daselbst, S. 25.

Digitized by Google

Die drei nach den obigen Reactionen gewonnenen Körper sind wirklich isomere Verbindungen, wie ihr verschiedenes chemisches Verhalten gegen Kalilauge, sowie gegen Salzsäure, mit Bestimmtheit ergiebt. Aber nicht nur diese drei Verbindungen werden bei jenen Reactionen erhalten; von jeder entstehen mehrere, nach Krystallform verschiedene, Modificationen, und zwar von Benzanisbenzhydroxylamin drei (α, β, γ), von Dibenzanis- und Anisdibenzhydroxylamin je zwei (α und β). Jedenfalls liegen hier höchst merkwürdige Fälle von Di- resp. Trimorphismus [1]) vor. Die verschiedenen Modificationen von einem der drei Körper verhalten sich chemisch unter einander wesentlich gleich.

Durch völlig analoge Reactionen hat Lossen ebenfalls drei Reihen isomerer Verbindungen dargestellt, welche sich vom Hydroxylamin dadurch ableiten, dass zwei Wasserstoffatome durch Anisyl, das dritte durch Benzoyl vertreten sind [2]): 1. Anisbenzanishydroxylamin; 2. Dianisbenzhydroxylamin und 3. Benzdianishydroxylamin. Das erste und dritte sind dimorph, das zweite ist bisher nur in einer Modification bekannt.

Im Anschluss an die im Obigen beschriebenen Verbindungen sind hier noch die Derivate des Hydroxylamins kurz zu erwähnen, welche durch Eintritt des Zimmtsäureradicals, $C_9H_7O = C_2H_2C_6H_5CO$, entstehen [3]).

Zimmthydroxamsäure, $(C_9H_7O)OH_2N$, bildet Krystalle vom Schmelzpunkt 110°; sie ist in Bezug auf Löslichkeit, Salzbildung etc. der Benzhydroxamsäure ähnlich. Sie entsteht durch Einwirkung von Zimmtsäurechlorid auf Hydroxylaminlösung neben Dizimmthydroxamsäure, $(C_9H_7O)_2OHN$, welche in Folge ihrer Unlöslichkeit in Wasser von der Zimmthydroxamsäure leicht zu trennen ist; jene krystallisirt in Prismen, welche bei 152° schmelzen, und ist eine einbasische Säure.

Thiomonamide.

Wird das Sauerstoffatom im Säureradical eines Amids durch Schwefel ersetzt, so entstehen die sogenannten Thioamide, deren Zahl bisher — abgesehen von den Substitutionsderivaten des Schwefelharnstoffs — eine ziemlich beschränkte ist. Nur einigen der oben beschriebenen Monamide entsprechen Thioamide, welche ausschliesslich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cyanverbindungen (Nitrile) dargestellt sind (s. Einleitung S. 440). Analog zusammengesetzte Selenamide entstehen bei Anwendung von Selenwasserstoff.

---

[1]) S. die krystallographischen Messungen von Klein u. Trechmann, Ann. Chem. Pharm. 186, 76 ff. [2]) Daselbst, S. 28 ff. [3]) Rostoski, Ann. Chem. Pharm. 178, 213.

Digitized by Google

Thiacetamid[1]), $\left.\begin{matrix}CH_3CS\\H_2\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt in farblosen, bei 108⁰ schmelzenden, monoklinischen Tafeln, ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; es bildet sich durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die alkoholisch-ammoniakalische Lösung von Acetonitril nach der Gleichung:

$$CH_3CN + H_2S = \left.\begin{matrix}CH_3CS\\H_2\end{matrix}\right\}S.$$

Charakteristisch für das Thiacetamid ist seine Verbindung mit Quecksilberchlorid, welche schwer lösliche, weisse Nadeln bildet.

Als Nitrothiacetamid[2]), $\left.\begin{matrix}CH_2NO_2CS\\H_2\end{matrix}\right\}N$, ist eine Verbindung zu betrachten, welche durch Einwirkung trocknen Schwefelwasserstoffs auf Knallquecksilber, welches sich unter gut abgekühltem Aether befindet, nach folgender Gleichung entsteht:

$$\left.\begin{matrix}CN\\NO_2\\ \|\\Hg\end{matrix}\right\}C + 2H_2S = HgS + \left.\begin{matrix}CH_2NO_2CS\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Gleichzeitig bilden sich, je nach der Dauer der Einwirkung von Schwefelwasserstoff, wechselnde Mengen von Oxalsäure und Rhodanammonium.

Die Verbindung krystallisirt in schönen kleinen Säulen, ist in Wasser unlöslich, kann daher leicht von den Nebenproducten befreit werden; sie löst sich in Alkohol und Aether. Wegen ihrer sehr grossen Zersetzbarkeit müssen Temperaturerhöhungen vermieden werden; mit Wasser erwärmt zerfällt sie in Rhodanammonium und Kohlensäure:

$$\left.\begin{matrix}CH_2NO_2CS\\H_2\end{matrix}\right\}N = NH_4SCN + CO_2.$$

Schwefelhaltige Amide, welche den Amiden der kohlenstoffreicheren Fettsäuren entsprechen, sind bislang nicht dargestellt; dagegen ist das Anfangsglied der Thioamide aromatischer Säuren genau untersucht: das von Cahours[3]) entdeckte Thiobenzamid (Schwefelbenzamid), $\left.\begin{matrix}C_6H_5CS\\H_2\end{matrix}\right\}N$.

Das Thiobenzamid krystallisirt aus kochendem Wasser in langen, schwefelgelben, seideglänzenden Nadeln, ist in kaltem Wasser kaum, in Alkohol leicht löslich; es wird dargestellt durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die mit wenig Ammoniak versetzte alkoholische Lösung von Benzonitril, aus welcher sodann nach dem Eindunsten das Thiobenzamid durch Zusatz von Wasser ausfällt.

---

[1]) Bernthsen, Berl. chem. Ges. 10, 38. [2]) Steiner, Berl. chem. Ges. 9, 779. [3]) Compt. rend. (1848) 27, 239.

Digitized by Google

Nascirender Wasserstoff aus Zink und Salzsäure [1]) führt das Thiobenzamid in Benzylamin (s. S. 277) über, indem das Schwefelatom durch zwei Atome Wasserstoff ersetzt wird:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5CS\\H_2\end{matrix}\right\} N + H_4 = H_2S + \left.\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\H_2\end{matrix}\right\} N.$$

In ganz anderer Weise wirkt nascirender Wasserstoff ein, wenn derselbe mittelst Natriumamalgams [2]) in einer verdünnten alkoholischen Lösung des Thiobenzamids entwickelt wird. Unter Abspaltung von Ammoniak entsteht der Aldehyd der Thiobenzoësäure:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5CS\\H_2\end{matrix}\right\} N + 2H = H_3N + C_6H_5CSH.$$

Durch Erhitzen von Thiobenzamid mit salzsaurem Anilin [3]) auf 180° entsteht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zuerst das salzsaure Salz der als Benzenylphenyldiamin S. 300 beschriebenen Base, sodann durch weitere Einwirkung von salzsaurem Anilin das Salz des Benzenyldiphenyldiamins (S. 301).

Thiobenzamid wird in alkoholischer Lösung durch Jod [4]) leicht derart zersetzt, dass unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Jodwasserstoff eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}SN_2$ entsteht nach der Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}C_6H_5CS\\H_2\end{matrix}\right\} N + 4J = S + 4HJ + \left.\begin{matrix}C_6H_5CN\\C_6H_5CN\end{matrix}\right\} S.$$

Diese Verbindung scheidet sich beim Eingiessen der alkoholischen Lösung in Wasser in weissen Nadeln aus, welche bei 90° schmelzen; sie ist in hohem Grade stabil, in concentrirten Säuren, sowie in Alkalien unverändert löslich; durch Einwirkung nascirenden Wasserstoffs (Zink und Salzsäure) in alkoholischer Lösung wird der Schwefel eliminirt; es resultirt das Salz einer mit dem Aethenyldiphenyldiamin (S. 209) isomeren Base, $C_{14}H_{14}N_2$, nach der Gleichung:

$$(C_6H_5CN)_2S + 6H = H_2S + C_{14}H_{14}N_2.$$

Das dem Thiobenzamid entsprechende Selenbenzamid [5]),

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5CSe\\H_2\end{matrix}\right\} N,$$

wird durch Einleiten von Selenwasserstoff in die alkoholische, mit Ammoniak versetzte Lösung von Benzonitril erhalten; beim Verdunsten der blutroth gefärbten Lösung im Vacuum scheidet sich das Selenbenzamid in goldgelben glänzenden Nadeln ab.

---

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. **1**, 101. [2]) Bernthsen, Berl. chem. Ges. **10**, 36. [3]) Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. **184**, 348. [4]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. **2**, 645. [5]) v. Dechend, Berl. chem. Ges. **7**, 1273.

Digitized by Google

Amidothiobenzamid[1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4NH_2CS \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, das Thioamid der Metamidobenzoësäure, krystallisirt in glänzenden, weissen Nadeln, ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich; es entsteht bei der Reduction von Nitrobenzonitril, $C_6H_4NO_2CN$, mittelst wässerigen Schwefelammoniums und zwar durch längere Berührung mit diesem. Zuerst bildet sich Amidobenzonitril, $C_6H_4NH_2CN$, ein gelbrothes Oel, welches unter Aufnahme der Elemente von Schwefelwasserstoff in Amidothiobenzamid übergeht; dieses wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt.

Das Amidothiobenzamid ist eine einsäurige Base; für sich über 100° erhitzt, zerfällt es in seine Componenten: Schwefelwasserstoff und Amidobenzonitril. Jod in alkoholischer Lösung wirkt auf Amidothiobenzamid in entsprechender Weise ein, wie auf Thiobenzamid; unter Ausscheidung von Schwefel und Bildung von Jodwasserstoff entsteht die aus heissem Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt 129° krystallisirende Verbindung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4NH_2CN \\ C_6H_4NH_2CN \end{matrix}\right\} S$$

nach der Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix} C_6H_4NH_2CS \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + 4J = S + 4HJ + (C_6H_4NH_2CN)_2S.$$

Thioparatoluylamid[2]), $\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3CS \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, dem Paratoluylamid (S. 488) entsprechend, bildet gelbliche, bei 168° schmelzende Krystalle; es wird dargestellt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholisch-ammoniakalische Lösung von Paratoluylsäurenitril, $C_6H_4CH_3CN$. Durch die Einwirkung von Zink und Salzsäure auf das in Alkohol gelöste Thioamid entsteht die salzsaure Verbindung der Aminbase,

$$\left.\begin{matrix} CH_2C_6H_4CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N,$$

eines Xylylamins.

Thiophenylacetamid[3]), $\left.\begin{matrix} CH_2C_6H_5CS \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, das Thioamid, welches dem Phenylacetamid (α-Toluylamid), $\left.\begin{matrix} CH_2C_6H_5CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$ (S. 488), entspricht, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, grossen, rhombischen Tafeln, welche bei 98° schmelzen; es ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich. Dasselbe wird durch längere Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Benzylcyanid, $CH_2C_6H_5CN$ (200 g), welches mit Alkohol (500 g) und alkoholischem Ammoniak (50 g) versetzt ist, gewonnen; die Flüssig-

---

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. **1**, 194. Wanstrat, das. **6**, 333.
[2]) Paterno u. Spica, Berl. chem. Ges. **8**, 441. [3]) Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. **184**, 292.

Digitized by Google

keit wird mehrere Wochen lang unter Abschluss der Luft aufbewahrt, dann zur Krystallisation eingedampft. Die Bildung der Verbindung beruht auf directem Zutritt eines Molecüls H_2S.

Die Umwandlungen[1]) des Thiophenylacetamids sind in mancher Hinsicht interessant. Durch vorsichtiges Erhitzen auf 120° zerfällt es glatt in seine Componenten:

$$\left.\begin{matrix} CH_2C_6H_5CS \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = CH_2C_6H_5CN + H_2S.$$

Verdünnte Salzsäure wandelt das Thioamid in Phenylessigsäure um nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_7H_7CS \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + 2H_2O + HCl = CH_2C_6H_5COOH + H_4NCl + H_2S.$$

Durch Kalilauge wird Schwefelwasserstoff unter Bildung von Benzylcyanid abgespalten; in analoger Weise wirken Entschweflungsmittel, wie Quecksilberoxyd, essigsaures Blei, auch Wasser, wenn damit das Thioamid längere Zeit erhitzt wird; durch Kochen mit wässerigem Ammoniak wird unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff und Aufnahme der Elemente eines Molecüls Wasser Phenylacetamid, $\left.\begin{matrix} C_7H_7CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, gebildet.

Durch nascirenden Wasserstoff, aus Natriumamalgam und Essigsäure, wird das Thioamid partiell in die Base, $\left.\begin{matrix} C_2H_4(C_6H_5) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, das phenylirte Aethylamin, übergeführt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} CH_2C_6H_5CS \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + 2H_2 = H_2S + \left.\begin{matrix} C_2H_4C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Gleichzeitig bildet sich eine complicirte Verbindung von der Zusammensetzung: $C_{24}H_{27}NS_2$.

Jod wirkt auf die heisse alkoholische Lösung des Thioamids ganz entsprechend ein, wie auf Thiobenzamid (S. 500); es entsteht unter Abscheidung von Schwefel und Jodwasserstoff die Verbindung:

$$C_{16}H_{14}N_2S = \left.\begin{matrix} CH_2C_6H_5CN \\ CH_2C_6H_5CN \end{matrix}\right\} S,$$

welche aus Aether in kleinen, anscheinend rhombischen Krystallen erhalten wird.

Lässt man die alkoholische Lösung des Thiophenylacetamids, mit starkem wässerigem Ammoniak versetzt, an der Luft stehen[2]), so scheiden sich lange monokline Prismen ab, welche bei 198° unter Zersetzung schmelzen, und deren Zusammensetzung die Formel:

$$C_{16}H_{22}N_4S_2O_3$$

entspricht. Die Verbindung ist das unterschwefligsaure Salz einer

---

[1]) Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. **184**, 297 ff. [2]) Bernthsen, das. S. 322.

einsäurigen Base, des Phenylacetdiamins (Phenylacetamimid nach Wallach's Bezeichnung), $C_8H_{10}N_2 = \left.\begin{matrix}(C_2H_2C_6H_5)'''\\ H_3\end{matrix}\right\} N_2$.

Die Bildung des obigen Salzes wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$2\left.\begin{matrix}CH_2C_6H_5CS\\ H_2\end{matrix}\right\} N + 2NH_3 + 4O = H_2O + \underbrace{(C_8H_{10}N_2)_2 \,.\, H_2S_2O_3}_{\text{Unterschwefligsaures Phenylacetdiamin.}}$$

Am einfachsten wird die Bildung der Base erklärt durch die Annahme, dass das Schwefelatom durch Imid, $(NH)''$, ersetzt wird; dann erhält das Phenylacetdiamin die rationelle Formel:

$$\left.\begin{matrix}CH_2C_6H_5C(NH)\\ H_2\end{matrix}\right\} N.$$

In der That bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Thioamid unter Luftabschluss das schwefelwasserstoffsaure Salz dieser Base [1]. — Wirkt statt des Ammoniaks Anilin oder salzsaures Anilin auf Thiophenylacetamid ein, so bildet sich ein Salz des Diphenylacetdiamins (vergl. S. 303).

Thiocuminamid [2], $\left.\begin{matrix}C_9H_{11}CS\\ H_2\end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix}C_6H_4C_3H_7CS\\ H_2\end{matrix}\right\} N$, scheidet sich in schönen Nadeln aus der mit Schwefelwasserstoff gesättigten alkoholisch-ammoniakalischen Lösung von Cumonitril, $C_9H_{11}CN$, ab; es ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich; aus heissem Alkohol lässt es sich umkrystallisiren. Alkoholische Jodlösung wirkt entschwefelnd (vergl. Thiobenzamid); es entsteht die Verbindung $(C_9H_{11}CN)_2S$, welche farblose, bei 45° schmelzende Prismen bildet, und in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich ist. Nascirender Wasserstoff führt das Thioamid in Cuminamin, $\left.\begin{matrix}C_6H_4C_3H_7CH_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N$, über (s. S. 289).

Thionaphtoylamid [3] (Menaphtothiamid), $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7CS\\ H_2\end{matrix}\right\} N$, dem α-Naphtoylamid (S. 490) entsprechend, ist nicht näher beschrieben; es bildet sich leicht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die mit Ammoniak versetzte alkoholische Lösung von Cyannaphtyl, $C_{10}H_7CN$. — Ein Gemisch von Zink und Salzsäure reducirt das Thioamid zu einer Menaphtylamin genannten Base von der Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_7CH_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N.$$

[1] Bernthsen, Ann. Chem. Pharm. **184**, 336. [2] Czumpelick, Berl. chem. Ges. **2**, 158. [3] A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. **1**, 100.

Digitized by Google

Harnstoff und seine Abkömmlinge.

Harnstoff (Carbamid).

Zusammensetzung: $CH_4ON_2 = \left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\} N.$

Nach der letzteren rationellen Formel ist Harnstoff Carbaminsäureamid[1]); der Auffassung, nach welcher Harnstoff Carbamid, also Kohlensäureamid ist, entspricht die Formel:

$$\left.\begin{matrix}(CO)''\\H_4\end{matrix}\right\} N_2 \text{ oder } CO \left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. .$$

Der Harnstoff kommt ausschliesslich als Product des thierischen Stoffwechsels vor, und zwar am reichlichsten im Harne der Fleischfresser (bis zu 13 Proc.); der Gehalt des menschlichen Harns schwankt zwischen 0,5 und 5 Proc. Geringe Mengen sind auch in anderen animalischen Secreten, z. B. Chylus, Lymphe, Fruchtwasser, nachgewiesen.

Die erste Beobachtung des Harnstoffs rührt von Rouélle (1773) her, welcher ihn im Menschenharn auffand; jedoch fehlte damals jedes Hülfsmittel zur Feststellung der Zusammensetzung. Die erste Analyse desselben ist von Prout[2]) ausgeführt, nachdem schon früher (1799) Fourcroy und Vauquelin das constante Auftreten des von ihnen Urée genannten Körpers nachgewiesen hatten. — Die erste künstliche Darstellung und somit eine der wichtigsten Synthesen gelang Wöhler i. J. 1828. Auf sein Verfahren gründen sich die zweckmässigsten Methoden der Darstellung des Harnstoffs. Die Wöhler'sche Synthese beruht auf der Umwandlung des in wässeriger Lösung nicht beständigen cyansauren Ammons, $\left.\begin{matrix}CO\\H_4N\end{matrix}\right\} N$, in Harnstoff, $\left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\} N$.

---

[1]) Ueber die Berechtigung dieser Annahme siehe weiter unten. [2]) Berzelius, Jahresber. 1, 127.

Digitized by Google

Zur Gewinnung des cyansauren Ammons dient gewöhnlich das cyansaure Kali, ein leicht auf künstlichem Wege darzustellendes Salz. Somit ist die totale Synthese eines im thierischen Organismus erzeugten Stoffes möglich. Die Entdeckung Wöhler's wird mit Recht als ein epochemachendes Ereigniss auf dem Gebiete der damals langsam sich entwickelnden organischen Chemie bezeichnet. Mit der unanfechtbaren Thatsache, dass der künstlich dargestellte Harnstoff mit dem im Thierkörper gebildeten absolut identisch sei, musste der hypothetische Begriff der Lebenskraft, mit deren Hülfe allein der Aufbau organischer Verbindungen möglich sein sollte, fallen; zugleich wurden für die synthetische organische Chemie weite Aussichten eröffnet.

Eigenschaften des Harnstoffs. — Der Harnstoff krystallisirt wasserfrei in farblosen Säulen und zwar in quadratischen Prismen vom specif. Gew. 1,3; enthält er geringe Verunreinigungen, so bildet er Nadeln, auch Blätter; er löst sich sehr leicht mit neutraler Reaction in Wasser, auch in Alkohol (in etwa 5 Thln. bei gewöhnlicher Temperatur), fast gar nicht in Aether. Der Schmelzpunkt des Harnstoffs liegt bei 120°, nach Anderen bei 132°.

Darstellung des Harnstoffs. Bei dieser handelt es sich um eine gute Methode der Gewinnung von cyansaurem Kali, welches sofort, ohne isolirt zu werden, in Harnstoff umgewandelt wird. Am zweckmässigsten stellt man jenes Salz durch Erhitzen eines innigen Gemenges von gut entwässertem Blutlaugensalz und trocknem Braunstein dar (auf 100 Thle. des ersteren 90 bis 100 Thle. Braunstein mit 78 Proc. MnO_2; die anzuwendende Menge richtet sich nach seiner Güte). Man muss die Mischung während des Erhitzens in einer flachen eisernen Schale gut umrühren; unter Verglimmen tritt die Reaction ein, welche dann durch weiteres Erhitzen zu Ende geführt wird, bis die Masse eine zähe Beschaffenheit angenommen hat. Das erkaltete Product wird mit einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniak (100 Thle.) digerirt und mehrmals mit kaltem Wasser ausgezogen. Die vereinigten Lösungen werden eingedampft; aus dem trocknen Rückstande, welcher aus schwefelsaurem Kali und Ammoniak und aus Harnstoff besteht, wird der letztere mit heissem, starkem Alkohol ausgezogen und dann mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Nach Clemm[1]) schmilzt man 100 Thle. entwässertes Blutlaugensalz mit 38 Thln. kohlensauren Kalis zusammen und trägt in die etwas abgekühlte, noch flüssige Masse allmälig 190 Thle. Mennige ein. Die erkaltete und zerkleinerte Schmelze wird dann ebenso, wie die nach der ersten Methode erhaltene Masse, behandelt.

[1]) Jahresber. d. Chem. 1847, 476.

Digitized by Google

Statt des cyansauren Kalis ist auch die Anwendung von cyansaurem Blei[1]) empfohlen worden, welches sich ohne Zersetzung aufbewahren lässt und durch Ausfällen einer Lösung von cyansaurem Kali mit salpetersaurem Blei dargestellt wird. Der Harnstoff wird durch Digeriren des Bleisalzes mit einer äquivalenten Menge schwefelsauren Ammons sofort rein erhalten.

Um Harnstoff aus Harn zu gewinnen, wird dieser, nachdem er durch Zusatz von wenig salpetersaurem Kupferoxydammoniak entfärbt ist, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit heissem Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung wieder verdunstet und deren Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt; man kann denselben auch in Wasser lösen und diese Lösung nach Zusatz von Oxalsäure zum Krystallisiren eindampfen.

Von theoretisch interessanten Bildungsweisen des Harnstoffs seien hier folgende erwähnt:

Das durch Vereinigung von Kohlensäure und trocknem Ammoniak entstehende carbaminsaure Ammon geht bei längerem Erhitzen auf 130 bis 140° im geschlossenen Rohr unter Verlust eines Molecüls Wasser partiell in Harnstoff[2]) über:

$$CO\left\{\begin{matrix}NH_2\\ONH_4\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N + H_2O.$$

Das anderthalbfach-kohlensaure Ammon liefert bei gleicher Behandlung ebenfalls kleine Mengen Harnstoff. Somit ist die Synthese desselben aus Kohlensäure und Ammoniak gelungen.

Das Chlorkohlenoxyd, $COCl_2$, setzt sich mit trocknem Ammoniak[3]) in der Weise um, dass neben Salmiak Harnstoff gebildet wird:

$$COCl_2 + 4\,NH_3 = 2\,NH_4Cl + \left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Auch aus dem mittelst Chlorkohlenoxyds und Alkohols dargestellten Chlorkohlensäureäther entsteht durch Erhitzen mit Ammoniak[4]) bei 180° Harnstoff; bei 100° bildet sich zuerst Urethan, d. i. Carbaminsäureäther. Folgende Gleichungen erläutern beide Reactionen.

I.

$$ClCOOC_2H_5 + NH_3 = HCl + H_2NCOOC_2H_5.$$

II.

$$H_2NCOOC_2H_5 + NH_3 = C_2H_5OH + \left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

---

1) Williams, Jahresber. d. Chem. 1868, 686. 2) Basaroff, Journ. pr. Chem. [1], 1, 283. 3) Regnault, Ann. Chim. Phys. [3] 69, 180. Natanson, Ann. Chem. Pharm. 98, 288. 4) Natanson, daselbst S. 287.

Digitized by Google

Harnstoff kann unter Umständen durch directe Addition von Wasser zu Cyanamid entstehen; die Bildung erfolgt am leichtesten, wenn eine ätherische Lösung des letzteren, mit wenig Salpetersäure versetzt, allmälig verdunstet [1]):

$$\left.\begin{matrix}CN\\H_2\end{matrix}\right\}N + H_2O = \left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Aus Oxamid ist Harnstoff durch Erhitzen mit Quecksilberoxyd erhalten worden nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix} + HgO = Hg + CO_2 + \left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Auch durch starkes Erhitzen des Oxamids für sich bilden sich geringe Mengen Harnstoff neben anderen Producten.

Während diese Bildungsweisen des Harnstoffs einfach zu erklären sind, erfolgt in anderen Fällen die Entstehung desselben nach complicirteren Reactionen; so ist Harnstoff als Product der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf knallsaures Kupferoxydammoniak [2]) beobachtet worden:

$$(CNO_2CNNH_4)_2Cu + 3\,H_2S = CuS + 2\left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$$
$$+ 2\,H_2O + \underbrace{2\,CNSH}_{\text{Rhodanwasserstoff.}}$$

Neben Guanidin entsteht Harnstoff durch Behandeln von Knallquecksilber mit Ammoniak, sowie von Guanin mit chlorsaurem Kali und Salzsäure (s. Guanidin). — Aus Harnsäure wird Harnstoff unter verschiedenen Bedingungen erzeugt, sowohl beim Erhitzen derselben für sich, als bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln (vergl. dies Lehrb. III, 2, S. 498 ff.).

Oxalursäure zerfällt beim Kochen mit Wasser in Oxalsäure und Harnstoff:

$$C_3H_4N_2O_4 + H_2O = \begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + \left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Für die Erklärung der Entstehung des Harnstoffs im Thierkörper war die Angabe Béchamp's [3]), nach welcher Albumin bei der Oxydation mit übermangansaurem Kali Harnstoff liefere, nicht ohne Interesse, jedoch sind die Versuche Béchamp's nicht bestätigt worden [4]).

---

[1]) Cloëz u. Cannizaro, Ann. Chem. Pharm. **78**, 230. [2]) Gladstone, Ann. Chem. Pharm. **66**, 1. [3]) Jahresber. d. Chem. 1856, 696. [4]) Vergl. Städeler, daselbst 1857, 537. Tapeiner, Journ. pr. Chem. [2] **4**. 408.

Digitized by Google

Chemisches Verhalten und Umwandlungen des Harnstoffs.

Der Harnstoff zeigt sowohl basische, wie saure Eigenschaften (s. Salze desselben weiter unten); auch mit Salzen vermag sich derselbe zu charakteristischen Verbindungen zu vereinigen.

Das Verhalten des Harnstoffs beim Erhitzen [1]) für sich ist höchst interessant. Wird derselbe längere Zeit bei 150 bis 170° erhitzt, so vereinigen sich zwei Molecüle unter Austritt von Ammoniak zu Biuret (s. dieses):

$$2 \left.\begin{matrix} CONH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = NH_3 + \left.\begin{matrix} CONH_2 \\ CONH_2 \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Jedoch findet sich neben Biuret ausser unzersetztem Harnstoff ein Product der weiteren Zersetzung: Cyanursäure, deren Entstehung durch die Gleichung:

$$3 \left.\begin{matrix} CONH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = 3\,NH_3 + C_3H_3O_3N_3$$

erläutert wird. Die Cyanursäurebildung ist dann vollständig, wenn die Schmelze des Harnstoffs bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung über 170° erhitzt wird; unterbricht man früher das Erhitzen, so findet sich im Rückstande cyanursaures Ammon neben Harnstoff; wird dagegen höher erhitzt, so wird die Cyanursäure in Cyansäuredampf verwandelt. — Anders verläuft der Process, wenn Harnstoff rasch erhitzt wird; in diesem Falle entweicht Kohlensäure, Ammoniak und Wasser, während im Rückstande Melanurensäure, das Monamid der Cyanursäure, $(C_3N_3)(OH)_2NH_2$, enthalten ist; die Reaction lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$4 \left.\begin{matrix} CONH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = CO_2 + 4\,NH_3 + C_3N_4H_4O_2.$$

Die Kohlensäure vereinigt sich mit dem überschüssig vorhandenen Ammoniak zu carbaminsaurem Ammon, wenn der Harnstoff trocken angewandt wird.

Wie der Harnstoff durch Umlagerung des cyansauren Ammons entsteht, so kann umgekehrt eine Umwandlung des Harnstoffs in cyansaures Ammon stattfinden, welch letzteres allerdings als solches wegen seiner Unbeständigkeit nicht zu gewinnen ist. Beim Eindampfen der gemischten wässerigen Lösungen von Harnstoff und salpetersaurem Silber [2]) erfolgt Umsetzung in salpetersaures Ammon und cyansaures Silber:

---

[1]) Liebig und Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 54, 371. Wiedemann, Jahresber. d. Chem. 1847, 856; s. auch Drechsel, Journ. pr. Chem. [2] 11, 284.
[2]) Liebig u. Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 26, 301.

$$\left.\begin{matrix} CONH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + AgONO_2 = NH_4ONO_2 + \left.\begin{matrix} CO \\ Ag \end{matrix}\right\} N.$$

Harnstoff geht durch Erhitzen mit Wasser auf 120° im geschlossenen Rohr in kohlensaures Ammon über:

$$\left.\begin{matrix} CONH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + 2\,H_2O = CO \left\{\begin{matrix} ONH_4 \\ ONH_4 \end{matrix}\right. .$$

Die gleiche Umwandlung des Harnstoffs erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur, wenn Eiweissstoffe oder andere stickstoffhaltige thierische Substanzen zugegen sind: Faulen des Harns. — Durch Erhitzen mit Alkalien, sowie mit concentrirter Schwefelsäure, wird der Harnstoff ebenfalls in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt. Concentrirte Salzsäure oder Salpetersäure wirken kaum ein.

Das Verhalten des Harnstoffs gegen wasserentziehende Mittel ist sehr complicirt: Mit Phosphorsäureanhydrid [1]) erfolgt schon bei 40° eine lebhafte Reaction; unter starker Wärmeentwickelung bilden sich Cyan- und Cyanur-säure, Ammelid, Cyammelid, Ammoniak und andere Producte.

Trocknes Chlor [2]) wirkt auf geschmolzenen Harnstoff unter Bildung von Chlorammonium, Stickstoff und von Cyanursäure ein; darauf gründet sich eine Darstellungsmethode der letzteren. Auch beim Erhitzen mit trockner Salzsäure auf 145° entsteht wesentlich Cyanursäure neben Chlorammonium.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Harnstoff in wässeriger Lösung soll derselbe nach Millon [3]) glatt in Kohlensäure, Stickstoff und Wasser zerfallen:

$$\left.\begin{matrix} CONH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + N_2O_3 = CO_2 + N_4 + 2\,H_2O.$$

Jedoch bildet sich secundär immer salpetersaures Ammon. Auch kann bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf überschüssigen Harnstoff [4]) in der Kälte die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen:

$$2\left.\begin{matrix} CONH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + N_2O_3 = CO \left\{\begin{matrix} ONH_4 \\ ONH_4 \end{matrix}\right. + CO_2 + N_4.$$

Unterchlorig- oder unterbromig-saures Natron zersetzen den Harnstoff glatt in Kohlensäure, Stickstoff und Wasser:

$$\left.\begin{matrix} CONH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + 3\,NaOCl = 3\,NaCl + CO_2 + N_2 + 2\,H_2O.$$

Auf dies Verhalten gründet sich eine Methode der Harnstoffbestimmung, indem man das Volumen des frei gewordenen Stickstoffs misst und aus diesem die Menge Harnstoff berechnet.

---

[1]) Weltzien, Ann. Chem. Pharm. **107**, 219. [2]) Wurtz, Compt. rend. **24**, 436. [3]) Journ. pr. Ch. **30**. 370. [4]) Claus, Berl. chem. Ges. **4**, 140.

Durch übermangansaures Kali wird Harnstoff in saurer Lösung bei 100° sehr schnell in Kohlensäure, Stickstoff, Ammoniak und Wasser zersetzt unter Abscheidung von Mangansuperoxyd; in alkalischer Lösung findet keine Zersetzung statt.

Durch Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff wird Harnstoff unter Bildung von Kohlensäure und Rhodanammonium zersetzt.

Chlorkohlensäureäther wirkt auf Harnstoff unter Bildung von Allophansäureäther ein, welcher zuerst durch Einleiten von Cyansäuredampf in Alkohol [1]) dargestellt ist. Obige Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$ClCOOC_2H_5 + \left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\} N = HCl + \left.\begin{matrix}CONH_2\\COOC_2H_5\\H\end{matrix}\right\} N.$$

Wird Harnstoff mit Amylalkohol erhitzt, so bildet sich neben Ammoniak und Amylurethan, $CO\left\{\begin{matrix}NH_2\\OC_5H_{11}\end{matrix}\right.$, allophansaures Amyl; folgende Gleichungen versinnlichen die Entstehung dieser Verbindungen:

I.

$$\left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\} N + C_5H_{11}OH = NH_3 + CO\left\{\begin{matrix}NH_2\\OC_5H_{11}\end{matrix}\right. .$$

II.

$$2\left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\} N + C_5H_{11}OH = 2NH_3 + \left.\begin{matrix}CONH_2\\COOC_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\} N.$$

Derivate des Harnstoffs, welche an Stelle von Wasserstoffatomen Alkohol- oder Säureradicale enthalten, sind weiter unten beschrieben.

Salze und salzartige Verbindungen des Harnstoffs.

Starken Säuren gegenüber ist der Harnstoff in der Regel eine einsäurige Base; diese Salze, von denen nur die wichtigsten hier zu beschreiben sind, reagiren meistens sauer. Mit Salzsäure vereinigt sich Harnstoff in zwei Verhältnissen: Die Verbindung $(CH_4ON_2)_2HCl$ wird in langen, zerfliesslichen Blättern durch Verdunsten einer Lösung gewonnen, welche die beiden Componenten im richtigen Verhältnisse enthält. Einfach-salzsaurer Harnstoff, CH_4ON_2HCl, entsteht durch Sättigen trocknen Harnstoffs mit Salzsäuregas bei 100° als blättrige Krystallmasse, welche sich unter Rückbildung von Harnstoff in Wasser löst. — Salpetersaurer Harnstoff, $CH_4ON_2HNO_3$, krystallisirt in farblosen, glänzenden, rhombischen Tafeln oder Säulen, ist in Wasser, Alkohol und besonders in starker Salzsäure schwer löslich. — Oxal-

[1]) Liebig u. Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 59, 291.

Digitized by Google

saurer Harnstoff, $(CH_4ON_2)_2(H_2O_2C_2O_2)$, fällt beim Vermischen concentrirter Lösungen von Harnstoff und Oxalsäure krystallinisch aus; er bildet in Wasser, namentlich in Alkohol schwer lösliche, rechtwinklige Tafeln. Die beiden letzten Salze dienen, als besonders charakteristisch, zum Nachweis von Harnstoff.

Salze des Harnstoffs mit Phosphorsäure, Weinsäure und einer grossen Zahl organischer Säuren sind dargestellt; hier sei nur darauf hingewiesen [1]).

Von den Verbindungen des Harnstoffs mit Metalloxyden [2]) sind die mit Quecksilber- und Silber-oxyd untersucht. — Die Verbindung $CH_4ON_2 . HgO$, entsteht durch Eintragen von frisch gefälltem Quecksilberoxyd in eine warme wässerige Harnstofflösung; aus dem Filtrat scheidet sie sich in Krystallkrusten ab. Ausser dieser Verbindung sind zwei andere untersucht: $(CH_4ON_2)_2(HgO)_3$ und $(CH_4ON_2)(HgO)_2$; erstere entsteht als weisser Niederschlag beim Vermischen einer alkalischen Harnstofflösung mit Quecksilberchlorid, letztere durch Zusatz von salpetersaurem Quecksilberoxyd zu der alkalischen Lösung. — Durch Digeriren einer Harnstofflösung mit Silberoxyd entsteht eine in mikroskopischen Prismen krystallisirende Verbindung, nach Liebig: $(CH_4ON_2)_2(Ag_2O)_3$, nach Mulder [3]) Silberharnstoff, $CO(NHAg)_2$, mit welcher Formel auch Liebig's Analysen in Uebereinstimmung sind.

Verbindungen des Harnstoffs mit Salzen, und zwar mit Chlormetallen und salpetersauren Salzen, sind in grosser Zahl beschrieben. Harnstoff-Chlornatrium, $CH_4ON_2 . NaCl + H_2O$, krystallisirt in rhombischen, zerfliesslichen Säulen; es wird leicht durch Salpetersäure und Oxalsäure unter Bildung der bezüglichen Harnstoffsalze zerlegt. — Harnstoff-Chlorammonium, $CH_4ON_2 . H_4NCl$, krystallisirt aus einer, überschüssigen Harnstoff enthaltenden Lösung in quadratischen Tafeln; durch Wasser wird die Verbindung leicht zerlegt. — Mit Zink-, Cadmium- und Kupfer-Chlorid vereinigt sich der Harnstoff zu leicht löslichen, krystallinischen Doppelsalzen.

Harnstoff-Quecksilberchlorid, $CH_4ON_2 . HgCl_2$, krystallisirt aus der alkoholischen Lösung der Componenten in platten Säulen.

Mit salpetersaurem Natron, Kalk und Magnesia tritt Harnstoff zu krystallisirenden, leicht löslichen Doppelverbindungen zusammen; mit salpetersaurem Silber vereinigt er sich in zwei Verhältnissen; die beiden Doppelsalze

$$CH_4ON_2 . AgONO_2 \text{ und } CH_4ON_2 . (AgONO_2)_2,$$

krystallisiren gut. — Durch Vermischen einer Harnstofflösung mit

---

[1]) Hlasiwetz, Jahresber. d. Chem. 1856, 698. Dessaignes, N. Journ. Pharm. 32, 37. [2]) Liebig, Ann. Chem. Pharm. 85, 289. [3]) Berl. chem. Ges. 6, 1019.

Digitized by Google

salpetersaurem Quecksilberoxyd[1]) entstehen je nach den Bedingungen verschieden zusammengesetzte Doppelverbindungen, in welchen ein Ueberschuss von Quecksilberoxyd anzunehmen ist:

1. $(CH_4ON_2)_2 . (HgONO_2) . HgO$,
2. $(CH_4ON_2)_2 . (HgONO_2) . (HgO)_2$ und
3. $(CH_4ON_2)_2 . (HgONO_2) . (HgO)_3$.

Die letzte Verbindung ist besonders wichtig, da auf ihrer Bildung die übliche titrimetrische Bestimmung des Harnstoffs[2]) beruht: Fügt man eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd von bekanntem Gehalte zu einer Harnstofflösung, so entsteht ein flockiger, schneeweisser Niederschlag der letzten Verbindung (3.); da gleichzeitig Salpetersäure frei wird, so muss zur Neutralisation von Zeit zu Zeit kohlensaures Natron zugesetzt werden; so lange noch freier Harnstoff in der Lösung vorhanden ist, wird auch alles Quecksilber gefällt. Das kohlensaure Natron dient nur als Indicator auf etwa vorhandenes Quecksilber in Lösung; denn in diesem Falle entsteht eine gelbe Fällung von basisch salpetersaurem Quecksilberoxyd oder von Quecksilberoxyd[3]).

Substitutionsderivate des Harnstoffs.

Durch Eintritt von zusammengesetzten Radicalen an Stelle eines oder mehrerer Wasserstoffatome des Harnstoffs entstehen Verbindungen, welche in mancher Richtung, was ihre Entstehung und Umwandlungen betrifft, interessant sind. Man hat zu unterscheiden zwischen solchen Derivaten, welche Alkoholradicale, und denen, welche Säureradicale enthalten. Erstere Verbindungen sind nur selten direct aus dem Harnstoff darzustellen; am leichtesten werden sie gewonnen durch Vereinigung der Cyansäureäther von der allgemeinen Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}CO\\R'\end{matrix}\right\}N$, mit Ammoniak, resp. Aminbasen, oder von Cyansäure mit letzteren, z. B.:

I.

$$\left.\begin{matrix}CO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N + H_3N = \underbrace{\left.\begin{matrix}CONHC_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Aethylharnstoff.}}$$

---

[1]) Liebig, Ann. Chem. Pharm. 85, 294. [2]) Liebig, daselbst S. 312.
[3]) Ueber die gleichzeitige Bestimmung von Kochsalz im Harne s. Liebig, daselbst S. 323 ff.

Digitized by Google

II.

$$\left.\begin{matrix}CO\\C_2H_5\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N = \underbrace{\left.\begin{matrix}CONHC_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\} N.}_{\alpha\text{-Diäthylharnstoff.}}$$

III.

$$\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\H\end{matrix}\right\} N = \underbrace{\left.\begin{matrix}CONH_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\} N.}_{\beta\text{-Diäthylharnstoff.}}$$

Andere Bildungsweisen sind bei der Specialbeschreibung der Verbindungen aufgeführt.

Die Harnstoffe mit Säureradicalen entstehen direct durch die Einwirkung von Säurechloriden, auch von wasserfreien Säuren, auf Harnstoff. — Während die Harnstoffderivate mit Alkoholradicalen in ihrem Verhalten vollständig dem Harnstoff analog sind, weichen die Abkömmlinge mit Säureradicalen beträchtlich von diesem ab, indem ihnen die Fähigkeit, mit Säuren Salze zu bilden, abgeht. Auch werden dieselben leicht durch Alkalien und Säuren, zum Theil schon durch Wasser, unter Rückbildung von Harnstoff zersetzt.

Die einfachst denkbaren Substitutionsproducte des Harnstoffs, welche durch Ersatz von Wasserstoff mittelst Chlor, Brom und Jod entstehen könnten, scheinen nicht existenzfähig zu sein.

Als Cyanharnstoff[1]) ist das durch Einwirkung von Jodcyan auf Harnstoff bei 150° erhaltene Product, ein in Wasser unlösliches voluminöses Pulver, beschrieben worden. Das Verhalten desselben macht jedoch die Annahme, dass es ein Cyanharnstoff sei, sehr zweifelhaft; höchst wahrscheinlich ist der von Poensgen analysirte Körper unreines Ammelid, $C_3H_4O_2N_4$, gewesen [2]). Durch Kochen mit Salpetersäure entsteht aus der fraglichen Verbindung Cyanursäure, deren Bildung mit der Annahme eines Cyanharnstoffs nicht gut vereinbar ist, während Ammelid bekanntlich leicht in Cyanursäure umgewandelt wird.

Hydroxylharnstoff[3]), $CO\left\{\begin{matrix}NH_2\\NHOH\end{matrix}\right.$, krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen Nadeln, durch Aether aus kalter Lösung ausgefällt, in kleinen rhombischen Blättchen, schmilzt bei 128 bis 130° unter Zersetzung, ist sehr leicht mit neutraler Reaction in Wasser, weniger in Alkohol löslich.

---

[1]) Poensgen, Ann. Chem. Pharm. **128**, 339. [2]) Vergl. Hallwachs, Ann. Chem. Pharm. **153**, 294. [3]) Dresler u. Stein, Ann. Chem. Pharm. **150**, 242.

Digitized by Google

Die Darstellung des Hydroxylharnstoffs beruht auf demselben Princip, wie die des Harnstoffs: auf Zersetzung eines Hydroxylaminsalzes mittelst cyansauren Kalis. Diese Reaction muss bei niederen Temperaturen (unter + 5°) vorgenommen werden. Am zweckmässigsten wird das in Alkohol gelöste salpetersaure Hydroxylamin mit der äquivalenten Menge cyansauren Kalis, welches in wenig kaltem Wasser gelöst ist, portionsweise versetzt, aus der von dem entstandenen Salpeter rasch abfiltrirten Lösung durch Zusatz von Aether das noch gelöste salpetersaure Kali ausgefällt, und die äther-alkoholische Lösung dann vorsichtig eingedampft.

Salze des Hydroxylharnstoffs mit Säuren oder Basen konnten bisher nicht in reinem Zustande erhalten werden. Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Hydroxylharnstoff und Kalihydrat erhält man Niederschläge von unbestimmter Zusammensetzung. Mit neutralem essigsaurem Blei bildet derselbe ein eigenthümliches Doppelsalz [1]).

Hydroxylharnstoff zerfällt beim Erhitzen auf die Schmelztemperatur vollständig; die wesentlichen Zersetzungsproducte sind Kohlensäure und Ammoniak; aber auch gewöhnlicher Harnstoff und dessen Spaltungsproducte treten auf. — Der Hydroxylharnstoff zeigt ähnliche reducirende Wirkungen, wie das Hydroxylamin; Silber- und Kupferlösungen, Quecksilberoxyd etc. werden leicht reducirt.

Harnstoffderivate mit einwerthigen Alkoholradicalen.

Methylharnstoff [2]) (Methylcarbamid), $CO\begin{cases}NH_2\\NHCH_3\end{cases}$.

Der Methylharnstoff krystallisirt in langen, dem Harnstoff ähnlichen Prismen, welche in Wasser, sowie in Alkohol, sehr leicht sich lösen; er kann auf verschiedenen Wegen dargestellt werden, so durch Einwirkung von trocknem Ammoniak auf Cyansäuremethyläther oder von Methylamin auf Cyansäure nach den Gleichungen:

$$\left.\begin{matrix}CO\\CH_3\end{matrix}\right\}N + NH_3 = CO\begin{cases}NH_2\\NHCH_3\end{cases}.$$

$$\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N = CO\begin{cases}NH_2\\NHCH_3\end{cases}.$$

Dass ein und derselbe Methylharnstoff durch die beiden Reactionen entsteht, ist eine Beobachtung, welcher eine hohe theoretische Bedeutung beigemessen werden muss; jedoch ist hier, wie auch bei dem Aethylharn-

[1]) Hodges, Ann. Chem. Pharm. 182, 215. [2]) Wurtz, Journ. pr. Ch. 45, 316 und Ann. Chem. Pharm. 80, 346.

Digitized by Google

stoff, die Untersuchung nicht so genau und sorgfältig durchgeführt, dass man die Frage, ob wirklich nur ein Methylharnstoff existire, bejahen könnte. In der That sind geringe Unterschiede der beiden bisher für identisch gehaltenen Producte wohl möglich, müssen aber noch mit Bestimmtheit erst nachgewiesen werden.

Am zweckmässigsten wird zur Darstellung des Methylharnstoffes eine Lösung von schwefelsaurem Methylamin und cyansaurem Kali eingedampft, und aus der rückständigen Masse mit Alkohol Methylharnstoff ausgezogen. — Der Methylharnstoff liefert, mit Kalilauge gekocht, Methylamin und Ammoniak neben kohlensaurem Kali.

Der Methylharnstoff bildet mit Salpetersäure, sowie Oxalsäure, krystallisirende, schwerlösliche Salze. Salpetersaurer Methylharnstoff krystallisirt in rhombischen Prismen; das oxalsaure Salz, dessen Zusammensetzung schwankt, ist ein körniger Niederschlag.

Dimethylharnstoff[1]: $CO \begin{cases} NHCH_3 \\ NHCH_3 \end{cases}$.

Der Dimethylharnstoff bildet luftbeständige, gegen 100° schmelzende, sublimirbare Krystalle; er siedet gegen 270°, ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Derselbe wird durch Zersetzung von Cyansäure-Methyläther mit Wasser erhalten nach der Gleichung:

$$2 \left.\begin{matrix} CO \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N + H_2O = CO_2 + CO(NHCH_3)_2.$$

Ferner entsteht derselbe durch directe Vereinigung von Cyansäure-Methyl mit Methylamin. — Durch Kalilauge wird Dimethylharnstoff unter Entwicklung von Methylamin und Bildung von kohlensaurem Kali zersetzt nach der Gleichung:

$$CO(NHCH_3)_2 + 2\,KOH = 2 \left.\begin{matrix} CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + CO \begin{cases} OK \\ OK \end{cases}.$$

Wie schon in den einleitenden Bemerkungen (S. 513) angedeutet ist, können mindestens zwei isomere Dimethylharnstoffe existiren; der isomere, welcher bisher nicht beschrieben ist, wird durch Eindampfen der Lösung von cyansaurem Kali und schwefelsaurem Dimethylamin leicht dargestellt werden; er wird durch Erhitzen mit Kalilauge Dimethylamin und Ammoniak liefern; nach seiner Bildungsweise muss ihm die Formel:

$$CO \begin{cases} NH_2 \\ N(CH_3)_2 \end{cases}$$

zukommen (vergl. übrigens Diäthylharnstoffe).

---

[1]) Wurtz, Journ. pr. Ch. 45, 316.

Digitized by Google

Trimethylharnstoff, welcher durch Einwirkung von Cyansäuremethyl auf Dimethylamin entstehen wird, sowie Tetramethylharnstoff, dessen Bildung sich bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Dimethylamin voraussehen lässt, sind bisher nicht dargestellt.

Aethylharnstoff[1]), $CO\begin{cases}NH_2\\NHC_2H_5\end{cases}$.

Derselbe bildet gestreifte, leicht in Wasser und Alkohol lösliche Prismen vom Schmelzpunkt 92°; er wird ganz analog dem Methylharnstoff durch Eindampfen der Lösung von schwefelsaurem Aethylamin und cyansaurem Kali dargestellt; er entsteht auch durch Vereinigung von Ammoniak mit Cyansäureäthyl, sowie von Aethylamin mit Cyansäure. Ob durch die letzteren Reactionen in der That ein und derselbe Körper entsteht, ist eine Frage, die ihrer definitiven Lösung noch harrt.

Durch Erhitzen mit Kalilauge liefert Aethylharnstoff Aethylamin und Ammoniak. Mit Salpetersäure, sowie mit Oxalsäure, bildet derselbe ziemlich schwer lösliche krystallisirende Salze.

Diäthylharnstoff ist in zwei isomeren Modificationen bekannt.

α-Diäthylharnstoff[2]), $CO\begin{matrix}NHC_2H_5\\NHC_2H_5\end{matrix}$. Derselbe krystallisirt aus Wasser in glatten Prismen, aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln, ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, schmilzt gegen 112°, siedet bei 263°.

Die Darstellung des α-Diäthylharnstoffs ist ganz der des Dimethylharnstoffs entsprechend; sie gelingt durch Zersetzung des Cyansäureäthyls mit Wasser, sowie durch Einwirkung von Aethylamin auf Cyansäureäthyl. Ferner kann Diäthylharnstoff aus cyanursaurem Aethyl gewonnen werden. Dieses wird durch Kochen mit überschüssigem Barytwasser unter Bildung eines Oels zersetzt, welches beim Erhitzen geradeauf in Diäthylamin und Diäthylharnstoff zerfällt. Die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Producte zeigen in Schmelz- und Siedepunkten geringe Verschiedenheiten, welche jedoch nicht zu der Annahme von Isomerien zwingen.

Das Verhalten gegen Alkalien unterscheidet den α-Diäthylharnstoff von dem isomeren (s. unten); neben kohlensaurem Kali entsteht Aethylamin nach der Gleichung:

$$CO\begin{cases}NHC_2H_5\\NHC_2H_5\end{cases} + 2\,KOH = CO\begin{cases}OK\\OK\end{cases} + 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Durch Einleiten von Chlor in eine concentrirte wässerige Lösung von Diäthylharnstoff entsteht ein nicht näher untersuchtes Oel. Sal-

[1]) Wurtz, Ann. Chem. Pharm. 80, 348. [2]) Wurtz, daselbst S. 348. Habich u. Limpricht, daselbst 109, 105. Volhard, daselbst 119, 360.

Digitized by Google

petrige Säure wirkt unter Bildung von Stickstoff, Kohlensäure und Aethylamin ein; wird dieselbe in eine ätherische Lösung von Diäthylharnstoff geleitet, so entsteht der S. 428 kurz beschriebene Nitrosodiäthylharnstoff, aus welchem durch vorsichtige Reduction der ebendaselbst erwähnte Amidodiäthylharnstoff gewonnen wird.

Mit Salpetersäure bildet Diäthylharnstoff ein in flachen, zerfliesslichen Prismen krystallisirendes Salz.

Der mit dem obigen isomere β-Diäthylharnstoff[1]), welchem nach seiner Bildungs- und Zersetzungsweise die Formel: $CO\begin{cases}NH_2\\N(C_2H_5)_2\end{cases}$ zukommt, ist nicht genauer beschrieben. Seine Entstehung aus Diäthylamin und Cyansäure wird durch folgende Gleichung erläutert:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}N = CO\begin{cases}NH_2\\N(C_2H_5)_2\end{cases}.$$

Durch Erhitzen mit Kalihydrat liefert er neben kohlensaurem Salz ein Gemenge von Ammoniak und Diäthylamin:

$$CO\begin{cases}NH_2\\N(C_2H_5)_2\end{cases} + 2KOH = CO\begin{cases}OK\\OK\end{cases} + H_3N + \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Ein Methyläthylharnstoff[2]), $CO\begin{cases}NHCH_3\\NHC_2H_5\end{cases}$, welcher Krystalle von 52° Schmelzpunkt bildet und bei 268° siedet, entsteht durch directe Vereinigung von Methylamin mit Cyansäureäthyläther. Nähere Beschreibung der Eigenschaften etc. fehlt.

Triäthylharnstoff[3]), $CO\begin{matrix}NHC_2H_5\\N(C_2H_5)_2\end{matrix}$, wird als weisse, bei 63° schmelzende Krystallmasse durch Eintröpfeln von Cyansäureäthyl in Diäthylamin, welche sich direct vereinigen, erhalten; er ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, siedet bei 223° (nach Wurtz bei 235°). Durch Kochen mit Alkalien wird ein Gemenge von Aethyl- und Diäthylamin erhalten.

Teträthylharnstoff[4]), $CO\begin{cases}N(C_2H_5)_2\\N(C_2H_5)_2\end{cases}$. Man sollte erwarten, dass Teträthylharnstoff durch Vereinigung von Triäthylamin mit Cyansäureäther dargestellt werden könnte; jedoch ist dies nicht der Fall (vergl. S. 37). Dagegen kann derselbe durch Einleiten von Kohlenoxychlorid, $COCl_2$, in eine Lösung von Diäthylamin in Ligroïn gewonnen werden; nach dem Abfiltriren des entstandenen salzsauren Diäthylamins und Abdunsten des Lösungsmittels bleibt Teträthylharnstoff als ein bei 205° siedendes Oel zurück; er besitzt ausgeprägt basische Eigen-

---

[1]) Volhard, Ann. Chem. Pharm. **119**, 360. [2]) Wurtz, Jahresber. d. Chem. 1862, 362. [3]) A. W. Hofmann, Chem. Centr. 1863, 157. [4]) Michler, Berl. chem. Ges. **8**, 1664.

Digitized by Google

schaften. Bemerkenswerth ist, dass durch den Eintritt von Aethylradicalen in den Harnstoff die Siedepunkte successiv herabgedrückt werden.

Amylharnstoff[1]), $CO\begin{cases}NH_2\\NHC_5H_{11}\end{cases}$. Derselbe krystallisirt in weissen Blättern, welche bei 120° schmelzen, löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser (1 Thl. in 28 Thln. Wasser von 27°); er wird dargestellt durch Behandeln von cyansaurem Amyl mit wässerigem Ammoniak.

Isoamylharnstoff[2]) (Pseudoamylenharnstoff), isomer dem vorigen, enthält das Radical des secundären Amylalkohols; er bildet, aus heissem Wasser umkrystallisirt, Nadeln, welche bei 151° schmelzen und partiell sublimiren, ist in Wasser schwerer löslich, als der Amylharnstoff. Der Isoamylharnstoff wird durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf cyansaures Isoamyl (sogenanntes cyansaures Amylen) gewonnen. Durch Einwirkung von starker Kalilauge im zugeschmolzenen Rohre bei 150° zerfällt der Isoamylharnstoff in Ammoniak und Isoamylamin (s. S. 72) unter Bildung von kohlensaurem Kali. — Salpetersaurer Isoamylharnstoff ist flüssig; er zerfällt leicht in salpetersauren Harnstoff und Amylen.

Diiso- oder Dipseudo-Amylharnstoff[3]), $CO\begin{cases}NHC_5H_{11}\\NHC_5H_{11}\end{cases}$, krystallisirt in farblosen Nadeln, welche, ohne zu schmelzen, sublimiren, ist in Wasser fast unlöslich; er wird dargestellt durch Erhitzen des cyansauren Isoamyls mit Wasser oder Kalilauge; das Product wird durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mittelst Wassers gereinigt. — Der Diisoamylharnstoff ist sehr beständig; er wird von Alkalien, sowie von Salpetersäure kaum verändert.

Hexylharnstoff[4]) (Caproylharnstoff), $CO\begin{cases}NH_2\\NHC_6H_{13}\end{cases}$, wird durch Einwirkung wässerigen Ammoniaks auf cyansauren Hexyläther, $\left.\begin{matrix}CO\\C_6H_{13}\end{matrix}\right\}N$, gewonnen und bildet weisse, glänzende Schuppen, welche in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Durch starkes Erhitzen mit Kalihydrat entsteht das S. 73 abgehandelte Hexylamin neben Ammoniak.

Isohexyl- oder Pseudohexyl-Harnstoff[5]), isomer der vorigen Verbindung, aus cyansaurem Isohexyl und Ammoniak dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, bei 127° schmelzenden, leicht in Alkohol und Aether löslichen Nadeln. Durch Erhitzen mit Kalihydrat auf 240° bildet sich neben Ammoniak wahrscheinlich das S. 74 beschriebene Isohexylamin.

---

[1]) Wurtz, Ann. Chem. Pharm. 139, 330. [2]) Wurtz, daselbst S. 327. [3]) Wurtz, daselbst S. 330. [4]) Cahours u. Pelouze, Ann. ch. phys. [4] 1, 37. [5]) Chydenius, Jahresber. d. Chem. 1867, 497.

Digitized by Google

Allylharnstoff [1]), $CO\begin{cases}NH_2\\NHC_3H_5\end{cases}$, bildet grosse farblose Krystalle, ist in Wasser, sowie in Alkohol löslich; er entsteht unter Wärmeentwickelung durch Behandlung von cyansaurem Allyl mit wässrigem Ammoniak und wird durch Eindunsten krystallisirt erhalten.

Diallylharnstoff (syn. Sinapolin), $CO\begin{cases}NHC_3H_5\\NHC_3H_5\end{cases}$, krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden, fettig anzufühlenden, bei 100° schmelzenden Blättchen, ist unter partieller Zersetzung sublimirbar und kann mit Wasserdämpfen destillirt werden; er ist in Alkohol und Aether ziemlich löslich. Der Diallylharnstoff ist zuerst [2]) durch Zersetzung des Senföls, $\left.\begin{matrix}CS\\C_3H_5\end{matrix}\right\}N$, mit Bleioxydhydrat (oder Barytwasser) gewonnen worden. Zu seiner Darstellung [3]) digerirt man Senföl mit gut ausgewaschenem Bleioxydhydrat, von dem so lange zugesetzt wird, als Schwärzung (Bildung von Schwefelblei) zu beobachten ist; dann wird mit Wasser ausgekocht; aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten Diallylharnstoff aus. Auch durch Erwärmen von cyansaurem Allyl [4]) mit Wasser oder mit ganz verdünnter Kalilauge wird Diallylharnstoff erhalten nach der Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}C_3H_5\\CO\end{matrix}\right\}N + H_2O = CO_2 + CO\begin{cases}NHC_3H_5\\NHC_3H_5\end{cases}.$$

Die Entstehung von Diallylharnstoff aus Senföl beruht jedenfalls auf der vorübergehenden Bildung von cyansaurem Allyl, welches durch Entschwefelung entsteht und dann weiter zersetzt wird.

Der Diallylharnstoff ist gegen Alkalien ziemlich beständig; er wird erst bei hoher Temperatur unter Entwickelung von Allylamin (S. 82) zersetzt; von concentrirten Säuren wird derselbe gelöst unter Bildung unbeständiger Salze. Durch Einwirkung von Salzsäuregas entsteht unter starker Wärmeentwicklung eine an trockner Luft beständige, durch Wasser zersetzbare Verbindung, $CO(NHC_3H_5)_2 . HCl$.

Aethylallylharnstoff [5]), $CO\begin{cases}NHC_2H_5\\NHC_3H_5\end{cases}$, wird durch Behandeln von cyansaurem Allyl mit Aethylamin in wässeriger Lösung durch directe Vereinigung beider, in farblosen Säulen gewonnen nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}CO\\C_3H_5\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = CO\begin{cases}NHC_2H_5\\NHC_3H_5\end{cases}.$$

---

1) Cahours u. A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **102**, 299. 2) Simon, das. **33**, 258. 3) Will, das. **52**, 25. 4) Cahours u. A. W. Hofmann, das. **102**, 300. 5) Cahours u. A. W. Hofmann, das. S. 300.

Digitized by Google

Phenylharnstoff [1]), Carbanilamid, $CO\begin{cases}NHC_6H_5\\NH_2\end{cases}$.

Derselbe bildet weisse, bei 145° schmelzende Nadeln, welche in heissem Wasser, Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich sind; er wird am zweckmässigsten durch Eindampfen einer Lösung äquivalenter Mengen cyansauren Kalis und salzsauren Anilins dargestellt; nachdem der Rückstand mit kaltem Wasser behandelt ist, wird durch siedendes der Phenylharnstoff ausgezogen und umkrystallisirt. Derselbe entsteht ferner durch Einwirkung von Ammoniak auf cyansaures Phenyl, $\left.\begin{matrix}CO\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N$, oder von Cyansäuredampf auf abgekühltes Anilin in Folge directer Vereinigung, sowie als Nebenproduct bei der Einwirkung von feuchtem Chlorcyan auf Anilin.

Der Phenylharnstoff bildet keine Verbindung mit Salpetersäure; beim Erhitzen für sich wird er zersetzt unter Bildung von Ammoniak, Cyanursäure und Diphenylharnstoff (s. unten).

Metanitrophenylharnstoff [2]), $CO\begin{cases}NH(C_6H_4NO_2)\\NH_2\end{cases}$, bildet lange gelbe Nadeln, ist in heissem Wasser und Alkohol löslich; er entsteht durch die Einwirkung feuchten Chlorcyans auf in Aether gelöstes Metanitranilin (vergl. S. 156) nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N + CNCl + H_2O = CO\begin{cases}NH(C_6H_4NO_2)\\NH_2\end{cases} + HCl.$$

In dem Phenylamidoharnstoff [3]), $CO\begin{cases}NC_6H_5(NH_2)\\NH_2\end{cases}$, ist das Wasserstoffatom des Anilids durch Amid vertreten. Diese Verbindung (von Fischer Phenylsemicarbazid genannt) entsteht durch Einwirkung von cyansaurem Kali auf salzsaures Amidoanilin (vergl. S. 432); sie krystallisirt aus heissem Wasser in Blättchen. Alkalien oder Säuren zerlegen den Phenylamidoharnstoff in Kohlensäure, Ammoniak und Amidoanilin:

$$CO\begin{cases}NC_6H_5(NH_2)\\NH_2\end{cases} + H_2O = CO_2 + H_3N + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\NH_2\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Dadurch, dass das Radical Phenyl zweimal in den Harnstoff substituirend eintritt, können zwei isomere Diphenylharnstoffe [4]) entstehen; der eine derselben ist schon lange bekannt:

---

[1]) A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **53**, 57. **57**, 265. **70**, 130. **74**, 14.
[2]) A. W. Hofmann, das. **67**, 156. **70**, 137. [3]) Fischer, Berl. chem. Ges. **9**, 889.
[4]) Eine isomere Verbindung, das Diamidobenzophenon, $CO\begin{cases}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{cases}$, ist früher fälschlich als Diphenylharnstoff aufgefasst worden (s. z. B. Gmelin's Handb. d. organ. Chem. 3. Bd., S. 129).

Digitized by Google

α-**Diphenylharnstoff**, Carbanilid, $CO\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases}$, bildet weisse seideglänzende Nadeln, ist in Wasser fast nicht, in Alkohol und Aether ziemlich löslich. Der Schmelzpunkt ist von verschiedenen Forschern verschieden angegeben: 205° (A. W. Hofmann), 225° (Wilm und Wischin), 235° (Weith).

Zur Darstellung des α-Diphenylharnstoffs wird am zweckmässigsten nach Baeyer [1]) Harnstoff mit dem dreifachen Gewicht Anilin auf 150° bis 170° erhitzt; nach beendigter Ammoniakentwickelung wird das Product durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Auch aus Phenylharnstoff (s. oben) wird durch Erhitzen mit Anilin [2]) auf 180 bis 190° nahezu die berechnete Menge Carbanilid gewonnen.

Diphenylharnstoff bildet sich ferner neben salzsaurem Anilin durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in Anilin nach der Gleichung:

$$COCl_2 + 4\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = CO(NHC_6H_5)_2 + 2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NCl.$$

Derselbe entsteht auch durch directe Addition von Anilin zu Cyansäurephenyläther, sowie durch Zersetzung des letzteren mit Wasser. Diphenylharnstoff bildet sich ferner durch Entschwefelung des sogenannten Sulfocarbanilids, $CS(NHC_6H_5)_2$ (siehe dieses), mittelst alkoholischen Kalis oder Quecksilberoxyds.

Endlich seien noch folgende Entstehungsweisen des Diphenylharnstoffs erwähnt: aus Carbanilidsäureäther [3]), $CO\begin{cases}NHC_6H_5\\OC_2H_5\end{cases}$, sowie aus Urethan, $CO\begin{cases}NH_2\\OC_2H_5\end{cases}$, durch Einwirkung von Anilin bei 160°, und aus Carbodiphenylimid [4]), $C(NC_6H_5)''_2$, durch Vereinigung mit den Elementen eines Molecüls Wasser: $C(NC_6H_5)''_2 + H_2O = CO(NHC_6H_5)_2$.

Der Diphenylharnstoff liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Kohlensäure und α-Triphenylguanidin (s. dieses) als Zersetzungsproducte. Durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid entsteht cyansaures Phenyl, indem ein Molecül Anilin austritt:

$$CO(NHC_6H_5)_2 = \left.\begin{matrix}CO\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Concentrirte Schwefelsäure bewirkt den Zerfall der Verbindung in Kohlensäure und Sulfanilsäure:

$$CO(NHC_6H_5)_2 + 2SO_2O_2H_2 = CO_2 + 2C_6H_4NH_2SO_2OH + H_2O.$$

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **131**, 251. [2]) Weith, Berl. chem. Ges. **9**, 820. [3]) Wilm u. Wischin, Ann. Chem. Pharm. **147**, 157. [4]) Weith, Berl. chem. Ges. **7**, 12.

Der isomere β-Diphenylharnstoff [1]), $CO \begin{cases} NH_2 \\ N(C_6H_5)_2 \end{cases}$, bildet lange, bei 189° schmelzende Nadeln; er wird aus dem durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in Diphenylamin (S. 190), welches in Chloroform gelöst ist, gewonnenen sogenannten Diphenylharnstoffchlorid, $ClCON(C_6H_5)_2$, dargestellt, und zwar durch kurzes Erwärmen desselben mit alkoholischem Ammoniak auf 100°. Diese beiden Reactionen werden durch folgende Gleichungen erläutert:

I.

$$\left.\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N + COCl_2 = HCl + ClCON(C_6H_5)_2.$$

II.

$$ClCON(C_6H_5)_2 + 2H_3N = H_4NCl + CO \begin{cases} NH_2 \\ N(C_6H_5)_2 \end{cases}.$$

Durch starkes Erhitzen mit Ammoniak auf 150°, sowie durch Einwirkung von Kalihydrat, wird β-Diphenylharnstoff unter Bildung von Diphenylamin und Ammoniak zerlegt. — Bei der trocknen Destillation spaltet er sich in Cyansäure und Diphenylamin:

$$CO \begin{cases} NH_2 \\ N(C_6H_5)_2 \end{cases} = \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

In warmer concentrirter Schwefelsäure löst sich β-Diphenylharnstoff mit schön blauer Farbe (Reaction des Diphenylamins).

Aethylphenylharnstoff [2]), $CO \begin{cases} NHC_2H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases}$, ist in seinen Eigenschaften nicht näher beschrieben; er bildet sich durch Einwirkung von Anilin auf Cyansäureäther nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} CO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N = CO \begin{cases} NHC_2H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases}.$$

Die hierbei entstehenden, wohlausgebildeten Krystalle schmelzen bei 99°.

Aethylphenylamidoharnstoff [3]) (von Fischer Aethylphenylsemicarbazid genannt), $CO \begin{cases} NC_2H_5H \\ NC_6H_5(NH_2) \end{cases}$, gewonnen durch directe Vereinigung von Cyansäureäther mit Amidoanilin [4]),

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CO \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ NH_2 \\ H \end{matrix}\right\} N = CO \begin{cases} NC_2H_5H \\ NC_6H_5(NH_2) \end{cases}$$

krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättchen oder sechsseitigen Tafeln. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure bei 100° oder mit alkoholi-

---

[1]) Michler, Berl. chem. Ges. 9, 396. 715 (auch Wilm u. Girard, das. S. 448). [2]) Wurtz, Ann. Chem. Pharm. 80, 349. [3]) Fischer, Berl. chem. Ges. 9, 887. [4]) Vergl. S. 432.

Digitized by Google

scher Kalilauge zerfällt die Verbindung in Kohlensäure, Aethylamin und Amidoanilin.

Triphenylharnstoff [1], $CO\begin{cases}NHC_6H_5\\N(C_6H_5)_2\end{cases}$. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in weissen, bei 136° schmelzenden Nadeln; er wird durch Erhitzen des oben erwähnten Diphenylharnstoffchlorids mit Anilin auf 130° erhalten nach der Gleichung:

$$ClCON(C_6H_5)_2 + 2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}NCl + CO\begin{cases}NHC_6H_5\\N(C_6H_5)_2\end{cases}.$$

Wird das Product mit Anilin höher, auf 150°, erhitzt, so wird der Triphenylharnstoff zersetzt, indem Diphenylamin abgespalten wird. Durch Erhitzen desselben mit Kalihydrat wird Diphenylamin und Anilin neben kohlensaurem Kali gebildet. Bei der trocknen Destillation zerfällt Triphenylharnstoff in cyansaures Phenyl und Diphenylamin nach der Gleichung:

$$CO\begin{cases}NHC_6H_5\\N(C_6H_5)_2\end{cases} = \left.\begin{matrix}CO\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Tetraphenylharnstoff [2], $CO\begin{cases}N(C_6H_5)_2\\N(C_6H_5)_2\end{cases}$, bildet gelblich weisse, bei 183° schmelzende Krystalle; er wird dargestellt durch Erhitzen von Diphenylharnstoffchlorid (s. vor. S.) mit Diphenylamin auf 200 bis 220°. Das Product wird mit Chloroform behandelt, dann in die Lösung Salzsäuregas geleitet, vom salzsauren Diphenylamin abfiltrirt, und durch Verdunsten des Chloroforms der Tetraphenylharnstoff gewonnen. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 250° wird derselbe vollständig zerlegt in Diphenylamin und Kohlensäure nach der Gleichung:

$$CO\begin{cases}N(C_6H_5)_2\\N(C_6H_5)_2\end{cases} + H_2O = CO_2 + 2\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N.$$

α-Diphenyldiäthylharnstoff [3], $CO\begin{cases}NC_6H_5C_2H_5\\NC_6H_5C_2H_5\end{cases}$, wird aus Alkohol in Krystallen vom Schmelzpunkt 79° erhalten; er entsteht durch Einwirkung von Aethylanilin auf die Verbindung, $ClCON\begin{cases}C_6H_5\\C_2H_5\end{cases}$, welche durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in Aethylanilin dargestellt wird.

Der isomere β-Diphenyldiäthylharnstoff, $CO\begin{cases}N(C_2H_5)_2\\N(C_6H_5)_2\end{cases}$, bildet Krystalle vom Schmelzpunkt 54°, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich; er wird gewonnen durch Einwirkung von Diäthylamin auf Diphenylharnstoffchlorid:

---

[1] Michler, Berl. chem. Ges. 9, 398 u. 715. [2] Michler, das. S. 710. [3] Michler, das. S. 712.

$$2 \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\H\end{matrix}\right\} N + ClCON(C_6H_5)_2 = CO \left\{\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\N(C_6H_5)_2\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\} NCl.$$

Alle die Harnstoffabkömmlinge, welche das Radical des Diphenylamins, $N(C_6H_5)_2$, enthalten, lösen sich in concentrirter Schwefelsäure mit tief blauer Farbe.

Orthoditolylharnstoff [1]) (Dipseudotolylharnstoff),

$$CO \left\{\begin{matrix}NHC_6H_4CH_3\\NHC_6H_4CH_3\end{matrix}\right.,$$

wird durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Orthotoluidin (S. 214) neben der salzsauren Verbindung des letzteren gewonnen und kann auch durch Erhitzen von Harnstoff mit Orthotoluidin dargestellt werden; er krystallisirt in schönen weissen Nadeln.

Paraditolylharnstoff [2]), isomer der obigen Verbindung, bildet verfilzte, bei 256° schmelzende Nadeln, wird am besten durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in Paratoluidin, welches in Chloroform gelöst ist, gewonnen. — Paratolyldiphenylharnstoff, $CO \left\{\begin{matrix}NHC_7H_7\\N(C_6H_5)_2\end{matrix}\right.$, dargestellt durch kurzes Erhitzen (auf 130°) von Paratoluidin mit Diphenylharnstoffchlorid, $ClCON(C_6H_5)_2$, krystallisirt in weissen, bei 130° schmelzenden Nadeln.

Benzylharnstoff [3]), $CO\left\{\begin{matrix}NH(C_6H_5CH_2)\\NH_2\end{matrix}\right.$, bildet weisse, in kaltem Wasser fast unlösliche, in Alkohol lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 144°. Zu seiner Darstellung wird eine wässerige Lösung von salzsaurem Benzylamin (vergl. S. 277) und cyansaurem Kali gekocht, die beim Erkalten ausgeschiedene Verbindung aus heissem Wasser umkrystallisirt. Sehr leicht wird Benzylharnstoff durch Behandeln von cyansaurem Benzyl mit alkoholischem Ammoniak gewonnen:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_7\\CO\end{matrix}\right\} N + NH_3 = CO \left\{\begin{matrix}NHC_7H_7\\NH_2\end{matrix}\right..$$

α-Dibenzylharnstoff [4]), $CO \left\{\begin{matrix}NHC_7H_7\\NHC_7H_7\end{matrix}\right.$, bildet in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 167°; er entsteht durch Zersetzung des cyansauren Benzyls mit Wasser bei 100° im geschlossenen Rohr unter Bildung von Kohlensäure, ferner durch Erhitzen des Monobenzylharnstoffs neben Harnstoff im Sinne folgender Gleichungen:

---

[1]) Girard, Berl. chem. Ges. 6, 444. [2]) Michler, Berl. chem. Ges. 9, 713. [3]) Cannizaro, Berl. chem. Ges. 4, 412. Paterno und Spica, das. 9, 81. Letts, das. 5, 91. [4]) Cannizaro, das. 4, 412. Paterno u. Spica, das. 9, 81. Letts, das. 5, 91.

Digitized by Google

I.

$$2\left.\begin{matrix}C_7H_7\\CO\end{matrix}\right\}N + H_2O = CO_2 + CO\left\{\begin{matrix}NHC_7H_7\\NHC_7H_7\end{matrix}\right..$$

II.

$$2CO\left\{\begin{matrix}NHC_7H_7\\NH_2\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N + CO\left\{\begin{matrix}NHC_7H_7\\NHC_7H_7\end{matrix}\right..$$

Der nach Gleichung II. entstehende Harnstoff wird weiter zersetzt.

β-Dibenzylharnstoff, $CO\left\{\begin{matrix}NH_2\\N(C_7H_7)_2\end{matrix}\right.$, durch Erhitzen einer Lösung von salzsaurem Dibenzylamin (S. 282) und cyansaurem Kali dargestellt, krystallisirt in dicken, bei 124^0 schmelzenden Prismen.

Xylylharnstoff[1]), $CO\left\{\begin{matrix}NHC_8H_9\\NH_2\end{matrix}\right.$, bildet weisse, bei 186^0 schmelzende Nadeln; er wird durch Erhitzen der Lösung von schwefelsaurem Xylidin (S. 239) und cyansaurem Kali gebildet und nach dem Erkalten ausgeschieden. Dixylharnstoff, $CO(NHC_8H_9)_2$, durch Erhitzen von Harnstoff mit überschüssigem Xylidin erhalten, bildet sublimirbare, bei 250^0 noch nicht schmelzende Nadeln.

Naphtylharnstoff[2]), $CO\left\{\begin{matrix}NHC_{10}H_7\\NH_2\end{matrix}\right.$, krystallisirt in schwach gelblichen glänzenden Blättchen, ist kaum in Wasser, schwer in Aether, leicht in Alkohol löslich; er wird durch Einleiten von Cyansäuredampf in die Lösung von α-Naphtylamin in absolutem Aether dargestellt:

$$\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_2\end{matrix}\right\}N = CO\left\{\begin{matrix}NHC_{10}H_7\\NH_2\end{matrix}\right..$$

Dinaphtylharnstoff[3]), $CO(NHC_{10}H_7)_2$, bildet feine seidenartige Krystalle, ist unlöslich in Wasser, sehr schwer in siedendem Alkohol löslich; er wird durch Kochen von Dinaphtylsulfoharnstoff (s. weiter unten) mit alkoholischer Kalilauge oder auch bei der trocknen Destillation des Dinaphtyloxamids (s. Oxamid) gewonnen, welches unter Verlust von Kohlenoxyd in Dinaphtylharnstoff übergeht:

$$\begin{matrix}CONHC_{10}H_7\\CONHC_{10}H_7\end{matrix} = CO + CO(NHC_{10}H_7)_2.$$

Harnstoffderivate mit zweiwerthigen Alkoholradicalen.

Die wenigen hier abzuhandelnden Abkömmlinge des Harnstoffs entstehen dadurch, dass in zwei Molecülen des letzteren zwei Wasserstoff-

1) Genz, Berl. chem. Ges. 3, 226. 2) H. Schiff, Ann. Chem. Pharm. 101, 299. 3) Delbos, Ann. Chem. Pharm. 64, 370.

atome durch ein zweiwerthiges Radical ersetzt werden; dieses bewirkt also den Zusammenhalt der beiden Molecüle. Man hat diese Verbindungen wohl auch „mehratomige Harnstoffe“ genannt (Volhard).

Aethylenharnstoff [1]), $\left.\begin{matrix}(CONH_2)_2\\ C_2H_4\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$, krystallisirt aus Wasser in sternförmig vereinigten Nadeln, aus Alkohol in Prismen, ist in kaltem Wasser und in kaltem Alkohol schwer, in Aether nicht löslich, schmilzt bei 192°.

Der Aethylenharnstoff wird dargestellt durch Erwärmen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Aethylendiamin (s. S. 93) mit cyansaurem Silber; nach raschem Filtriren des entstandenen Chlorsilbers und Eindunsten des Filtrats werden die anschiessenden Krystalle mit wenig kaltem Wasser gewaschen, dann aus heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt.

Wässerige Alkalien sind auf den Aethylenharnstoff ohne Einwirkung, durch schmelzende wird Ammoniak und Aethylendiamin entwickelt. Die basischen Eigenschaften des Aethylenharnstoffs sind sehr schwach; verdünnte, sowie concentrirte Säuren lösen denselben, ohne Salze zu bilden; Salzsäuregas wird zwar stark absorbirt, aber beim Erwärmen wieder abgegeben. Dass jedoch eine salzsaure Verbindung besteht, ergiebt sich aus der normalen Zusammensetzung der Doppelsalze mit Platinchlorid und Goldchlorid; ersteres krystallisirt in dunkelgelben Prismen, letzteres in goldgelben Schuppen.

Von Derivaten des Aethylenharnstoffs sind zwei einander isomere Diäthyläthylenharnstoffe [2]) (α und β) dargestellt.

α-Diäthyläthylenharnstoff, $\left.\begin{matrix}(CONH_2)_2\\ C_2H_4\\ (C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2$, bildet farblose abgeplattete Nadeln, ist leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich; bei 124° schmilzt er unter partieller Zersetzung. Derselbe wird durch Einwirkung von cyansaurem Silber auf die wässrige Lösung von bromwasserstoffsaurem Diäthyläthylendiamin (vergl. S. 95) erhalten; der syrupartige Rückstand des Filtrats wird aus Alkohol umkrystallisirt.

Der α-Diäthyläthylenharnstoff wird erst durch schmelzendes Kalihydrat unter Bildung von Ammoniak, Diäthyläthylendiamin und Kohlensäure zersetzt, während schon Kochen mit verdünnter Salzsäure den analogen Zerfall bewirkt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}(CONH_2)_2\\ C_2H_4\\ (C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2H_2O = 2NH_3 + \left.\begin{matrix}C_2H_4\\ (C_2H_5)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2CO_2.$$

---

[1]) Volhard, Ann. Chem. Pharm. **119**, 348. [2]) Volhard, das. S. 356.

Digitized by Google

Die basischen Eigenschaften der obigen Verbindung sind sehr gering. Das Platinchloriddoppelsalz besteht, ist jedoch wenig stabil.

β-Diäthyläthylenharnstoff [1]), $\left.\begin{matrix}(CONHC_2H_5)_2\\ C_2H_4\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$, verhält sich in jeder Hinsicht anders, als die isomere Verbindung; er bildet weisse verfilzte Nadeln, welche bei 201° ohne Zersetzung schmelzen und bei 185° wieder erstarren; er ist in Wasser, sowie in Alkohol schwerer löslich, als der isomere. Zu seiner Darstellung lässt man cyansaures Aethyl tropfenweise zu Aethylendiamin treten; die resultirende Krystallmasse wird aus Wasser umkrystallisirt. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}CO\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_4\\ H_4\end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix}(CONHC_2H_5)_2\\ C_2H_4\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2.$$

Der β-Diäthyläthylenharnstoff bildet keine Salze, auch nicht Doppelverbindungen mit Platinchlorid etc. Gegen Salzsäure ist er vollkommen beständig, während schmelzendes Kalihydrat ihn unter Bildung von Aethylamin und Aethylendiamin zersetzt. Aus dieser Reaction, sowie aus seiner Entstehungsweise, ergiebt sich die oben angenommene rationelle Formel.

Harnstoffderivate mit zweiwerthigen Aldehydradicalen von mehr oder weniger complicirter Constitution entstehen durch Vereinigung von zwei oder mehr Molecülen Harnstoff mit einem oder mehreren Molecülen eines Aldehyds unter Austritt von Wasser. Durch Behandlung mit siedendem Wasser zerfallen diese von Schiff [2]) „condensirte Harnstoffe" genannten Verbindungen rückwärts unter Aufnahme von Wasser in Harnstoff und den betreffenden Aldehyd. Eine eingehende Beschreibung dieser meist amorphen Körper kann unterbleiben.

Wie aus Aethylendiamin, so können aus den Phenylendiaminen und ihren Homologen leicht Harnstoffe mit den Radicalen Phenylen, Toluylen etc. dargestellt werden, jedoch sind diese Verbindungen nur unvollständig untersucht.

Ein Phenylenharnstoff [3]), $\left.\begin{matrix}(CONH_2)_2\\ C_6H_4\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$, wird durch Kochen der Lösung von cyansaurem Kali und salzsaurem (Meta-?) Phenylendiamin gewonnen; er bildet sublimirbare, in Wasser sehr schwer, in Alkohol ziemlich leicht lösliche Nadeln, welche über 300° schmelzen.

---

[1]) Volhard, Ann. Chem. Pharm. 119, 357. [2]) Jahresber. d. Chem. 1867, 498 u. 1868, 691. [3]) Warder, Berl. chem. Ges. 8, 1180.

Digitized by Google

Toluylenharnstoff [1]), $\left.\begin{matrix}(CONH_2)_2\\ C_7H_6\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$, krystallisirt aus siedendem Wasser in glimmerartigen Schuppen, welche bei 220° schmelzen, in Wasser schwer, in Alkohol kaum löslich sind. Er wird dargestellt durch Kochen einer Lösung von schwefelsaurem α-Toluylendiamin (S. 259) und cyansaurem Kali oder durch Einwirkung von Ammoniak auf cyansaures Toluylen, welche sich direct vereinigen nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}(CO)_2\\ (C_7H_6)''\end{matrix}\right\}N_2 + 2NH_3 = \left.\begin{matrix}(CONH_2)_2\\ C_7H_6\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2.$$

Harnstoffderivate mit Säureradicalen.

Die hier zu beschreibenden Verbindungen bilden sich am leichtesten bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Harnstoff unter Entweichen von Salzsäure, jedoch auch durch Erhitzen des Harnstoffs mit Säurehydraten oder Säureanhydriden unter Austritt von Wasser.

Formylharnstoff [2]), $CO\left\{\begin{matrix}NH(HCO)\\ NH_2\end{matrix}\right.$, bildet kleine, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 159°; mit heissem Wasser zerfällt er in Ameisensäure und Harnstoff. Der Formylharnstoff wird durch Erhitzen von trocknem Harnstoff mit Ameisensäurehydrat dargestellt; zuerst wird im Wasserbad, dann stärker bis zu beginnender Gasentwickelung erwärmt; der Krystallbrei wird mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen, sodann aus Wasser umkrystallisirt. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$CO(NH_2)_2 + HCOOH = H_2O + CO\left\{\begin{matrix}NH(HCO)\\ NH_2\end{matrix}\right..$$

Beim Erhitzen des Formylharnstoffs über seinen Schmelzpunkt entweicht Ammoniak und Blausäure, während im Rückstande Cyanursäure neben Kohle enthalten ist. Durch Alkalien zerfällt derselbe sehr leicht unter Bildung von Ammoniak, ameisensaurem und kohlensaurem Salz.

Acetylharnstoff [3]) (Acetureïd), $CO\left\{\begin{matrix}NH(CH_3CO)\\ NH_2\end{matrix}\right.$, krystallisirt aus Alkohol in vierseitigen seideglänzenden Nadeln, aus Wasser in sternförmig gruppirten Prismen, welche bei 200° schmelzen und zugleich

---

[1]) Strauss, Ann. Chem. Pharm. **148**, 157. Lussy, Berl. chem. Ges. **8**, 292. [2]) Geuther, Scheitz u. Marsh, Jahresber. d. Chem. 1868, 687. [3]) Zinin, Ann. Chem. Pharm. **92**, 403.

sublimiren; er ist in Alkohol schwer, in Aether nicht löslich. Der Acetylharnstoff wird durch kurzes Erhitzen von Chloracetyl mit trocknem Harnstoff auf 120° dargestellt; die Krystallmasse wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Auch durch Erhitzen von Harnstoff mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und nachherigen Zusatz von Wasser kann Acetylharnstoff dargestellt werden. Durch Alkalien wird derselbe unter Bildung von Ammoniak, essig- und kohlensaurem Salz zersetzt.

Monochloracetylharnstoff [1]), $CO \begin{cases} NH(CH_2ClCO) \\ NH_2 \end{cases}$, bildet feine, bei 160° unter partieller Zersetzung sublimirende Nadeln, ist schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich; er entsteht unter Wärmeentwickelung durch Einwirkung von Monochloracetylchlorid, $CH_2ClCOCl$, auf Harnstoff. Durch nascirenden Wasserstoff wird Acetylharnstoff gebildet.

Trichloracetylharnstoff [2]), $CO \begin{cases} NH(CCl_3CO) \\ NH_2 \end{cases}$, krystallisirt aus Alkohol in weissen seideglänzenden Nadeln, welche sublimirbar sind; er wird durch Einwirkung von Trichloracetylchlorid, CCl_3COCl, auf Harnstoff, sowie durch Erhitzen von trichloressigsaurem Harnstoff mit Phosphorsäureanhydrid gewonnen.

Monobromacetylharnstoff [3]), $CO \begin{cases} NH(CH_2BrCO) \\ NH_2 \end{cases}$, welcher durch Zusammenbringen von Harnstoff (3 Thln.) mit Monobromacetylchlorid, $CH_2BrCOCl$ (5 Thln.), dargestellt wird, bildet Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem unter Zersetzung löslich sind. Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak entsteht Hydantoïn, durch wässriges Hydantoïnsäure (vergl. dies Lehrb. III. 2. S. 535).

Tribromacetylharnstoff, $CO \begin{cases} NH(CBr_3CO) \\ NH_2 \end{cases}$, dessen Eigenschaften und Reactionen schon beschrieben sind (dies Lehrb. III. 2, 521), ist ein Product der Einwirkung von Brom auf Dibrombarbitursäure, entsteht auch aus letzterer durch Behandeln mit Barytwasser neben monobrombarbitur- und kohlensaurem Baryt.

Butyrylharnstoff [4]), $CO \begin{cases} NH(C_3H_7CO) \\ NH_2 \end{cases}$, krystallisirt aus Wasser in kleinen Schuppen, aus Alkohol in glänzenden Blättchen, schmilzt bei 176°; er wird dargestellt durch Erwärmen von Harnstoff mit dem Chlorid der Gährungsbuttersäure, $(CH_2C_2H_5)COCl$.

---

[1]) Tomasi, Compt. rend, 76, 640. [2]) Tomasi u. Meldola, Berl. chem. Ges. 7, 365; auch Clermont, daselbst S. 594. [3]) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 130, 156. [4]) Zinin, daselbst 92, 406 u. Moldenhauer, daselbst 94, 100.

Digitized by Google

Valerylharnstoff[1]), $CO\begin{cases}NH(C_4H_9CO)\\NH_2\end{cases}$, bildet weiche glänzende Krystalle, schmilzt bei 191°, sublimirt, höher erhitzt, in Blättchen, ist in kaltem Wasser, auch in Alkohol schwer löslich; er wird durch Erwärmen von Harnstoff mit dem Chlorid der Isovaleriansäure, $CH_2CH(CH_3)_2COCl$, gewonnen.

Benzoylharnstoff[2]), $CO\begin{cases}NH(C_6H_5CO)\\NH_2\end{cases}$, wird durch Erhitzen von Harnstoff mit Benzoylchlorid oder mit Benzoësäureanhydrid auf 140 bis 150° erhalten; nach dem Erkalten wird die Masse mit absolutem Alkohol behandelt; aus dem Rückstand, welcher neben Benzoylharnstoff Cyanursäure enthält, wird letztere durch Umkrystallisiren aus ammoniakalischem Wasser entfernt. Der Benzoylharnstoff bildet farblose flache Nadeln, ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol ziemlich löslich.

Metanitrobenzoylharnstoff[3]), $CO\begin{cases}NH(C_6H_4NO_2CO)\\NH_2\end{cases}$, durch Einwirkung von Metanitrobenzoylchlorid auf Harnstoff dargestellt, bildet weisse, in Wasser, sowie in Alkohol schwer lösliche, zarte rhombische Blättchen. Durch Kochen mit überschüssigem wässrigen Schwefelammonium geht derselbe in

Metamidobenzoylharnstoff, $CO\begin{cases}NH(C_6H_4NH_2CO)\\NH_2\end{cases}$, über, welcher aus heissem Wasser in feinen glänzenden Nadeln krystallisirt; er ist in heissem Wasser und Alkohol ziemlich löslich. Als schwache einsäurige Base verbindet er sich mit Salzsäure zu einem schwer löslichen, in feinen Nadeln krystallisirenden Salze. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure geht der Metamidobenzoylharnstoff unter Aufnahme der Elemente eines Molecüls Wasser in Harnstoff und Metamidobenzoësäure über. Durch diese Reaction ist derselbe bestimmt von dem isomeren Benzoglycocyamin (s. weiter unten: Guanidinderivate) unterschieden. Dagegen verhalten sich beide Verbindungen gleich gegen Barytwasser, indem sie schliesslich in Amidobenzoësäure, Kohlensäure und Ammoniak zerlegt werden.

Dibenzoylharnstoff[4]), $CO\begin{cases}NH(C_6H_5CO)\\NH(C_6H_5CO)\end{cases}$, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 210°, ist in Wasser, selbst in kochendem, unlöslich. Derselbe entsteht durch Erhitzen von kohlensaurem Guanidin (s. dieses) mit Benzoësäureanhydrid nach der Gleichung:

$$\underbrace{CH_5N_3}_{\text{Guanidin}} + \begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\Big\} O = NH_3 + CO\begin{cases}NH(C_6H_5CO)\\NH(C_6H_5CO)\end{cases}.$$

[1]) Moldenhauer, Ann. Chem. Pharm. 94, 102. [2]) Zinin, Bull. Petersburg. Acad. 12, 281. [3]) Griess, Berl. chem. Ges. 8, 222. [4]) Schmidt, Journ. pr. Chem. [2], 5, 61 u. Creath, Berl. chem. Ges. 7, 1739.

Digitized by Google

Auch bildet sich derselbe noch durch die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Benzamid (vergl. S. 478) bei 160° nach der Gleichung:

$$2 \left.\begin{matrix}(C_6H_5CO)\\H_2\end{matrix}\right\} N + COCl_2 = 2\,HCl + CO \left\{\begin{matrix}NH(C_6H_5CO)\\NH(C_6H_5CO)\end{matrix}\right.$$

β-Naphtoylharnstoff[1]), $CO\left\{\begin{matrix}NH(C_{10}H_7CO)\\NH_2\end{matrix}\right.$, bildet mikroskopische, bei 215° schmelzende Nadeln; er wird dargestellt durch Einwirkung des Chlorids der β-Naphtoësäure, $C_{10}H_7COCl$, auf trocknen Harnstoff.

Biuret, $\left.\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\\H\end{matrix}\right\} N.$

Dasselbe ist Ammoniak, welches zweimal das Radical der Carbaminsäure an Stelle von zwei Atomen Wasserstoff enthält. Das Biuret krystallisirt aus Alkohol wasserfrei in länglichen Blättchen, aus heissem Wasser mit einem Molecül Krystallwasser in langen Nadeln, ist sehr schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol löslich. Zu seiner Darstellung erhitzt man nach Wiedemann[2]) Harnstoff längere Zeit auf 150 bis 170°; unter Ammoniakentwickelung entsteht Biuret neben Cyanursäure; man prüft nach A. W. Hofmann[3]), ob sich eine Probe der Schmelze nicht mehr vollständig in Wasser löst, und unterbricht in diesem Falle das Erhitzen. Aus dem Rückstande wird das Biuret durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser, schliesslich aus verdünntem Ammoniak, rein erhalten; oder man entfernt die mit dem Biuret gelöste Cyanursäure durch essigsaures Blei und zersetzt letzteres durch Schwefelwasserstoff; aus dem Filtrat wird das Biuret durch Eindunsten gewonnen. Auch durch Erhitzen von salpetersaurem Harnstoff auf 150° kann Biuret dargestellt werden; von der Cyanursäure, sowie von dem salpetersauren Ammon ist es leicht zu trennen. Die Bildung aus Harnstoff wird erläutert durch die Gleichung:

$$2 \left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\\H\end{matrix}\right\} N + NH_3.$$

Das Biuret entsteht ferner durch Erhitzen von Allophansäureäther[4]) mit wässrigem Ammoniak auf 100° im geschlossenen Rohr:

$$\left.\begin{matrix}CONH_2\\COOC_2H_5\\H\end{matrix}\right\} N + H_3N = C_2H_5OH + \left.\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\\H\end{matrix}\right\} N.$$

---

[1]) Vieth, Ann. Chem. Pharm. **180**, 322. [2]) Wiedemann, daselbst **68**, 324. [3]) Berl. chem. Ges. **4**, 262. [4]) A. W. Hofmann, daselbst **4**, 262; s. auch Huppert u. Dogiel, daselbst **4**, 475.

Nach dieser Reaction lässt sich das Biuret als Amid der für sich unbekannten Allophansäure betrachten.

Interessant ist die Bildung des Biurets aus Tribromacetylharnstoff (S. 529) durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak [1]). Zuerst löst sich derselbe, dann trübt sich die Lösung unter Abscheidung von Bromoform; beim Eindunsten der ammoniakalischen Flüssigkeit wird das Biuret, welches von Baeyer wegen einiger Verschiedenheiten als Isobiuret aufgefasst wurde, in Krystallen erhalten. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$CO\left\{\begin{matrix}NH(CBr_3CO)\\NH_2\end{matrix}\right. + H_3N = \underbrace{CBr_3H}_{\text{Bromoform}} + \left.\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\\H\end{matrix}\right\} N.$$

Neben Biuret entstehen immer geringe Mengen Harnstoff, welcher durch die gleichzeitige Einwirkung des Wassers auf Tribromacetylharnstoff gebildet wird nach der Gleichung:

$$CO\left\{\begin{matrix}NH(CBr_3CO)\\NH_2\end{matrix}\right. + H_2O = \left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\} N + CO_2 + CBr_3H.$$

Endlich ist die Entstehung des Biurets aus der von Hallwachs [2]) entdeckten Amidodicyansäure, $C_2H_3N_3O$, deren Barytsalz durch Kochen von Dicyandiamid mit Barythydrat entsteht, beobachtet worden [3]). Dieselbe geht beim Erwärmen mit mässig verdünnter Schwefelsäure auf 60 bis 70° unter Aufnahme der Elemente von einem Molecül Wasser in Biuret über nach der Gleichung:

$$C_2H_3N_3O + H_2O = \left.\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\\H\end{matrix}\right\} N.$$

Das Biuret besitzt die Eigenschaften einer sehr schwachen Base: Salzsäuregas wird zwar bei 100° in dem Maasse aufgenommen, dass zwei Molecülen Biuret 1 Mol. Salzsäure entspricht, jedoch wird letztere durch Wasser vollkommen dem Biuret entzogen. Wird dieses bei 160° bis 170° im Salzsäuregas erhitzt [4]), so entweicht Wasser und Kohlensäure, während eine blasige Masse zurückbleibt, welche aus Guanidin, Cyanursäure und cyanursaurem Harnstoff besteht; die Bildung des ersteren findet ihre Erklärung durch die Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}(CONH_2)_2\\H\end{matrix}\right\} N = CO_2 + \underbrace{CH_5N_3}_{\text{Guanidin}}.$$

In kalter concentrirter Schwefelsäure, auch mässig concentrirter Salpetersäure ist Biuret ohne Zersetzung löslich; durch Einwirkung

1) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 130, 154. 2) Daselbst 153, 293. 3) Baumann, Berl. chem. Ges. 8, 709. 4) Finckh, Ann. Chem. Pharm. 124, 331.

Digitized by Google

rauchender Salpetersäure zerfällt es unter Bildung von Cyanursäure und salpetersaurem Harnstoff. Durch Kochen mit Barytwasser wird neben Ammoniak und kohlensaurem Baryt Harnstoff gebildet, welcher partiell weiter zersetzt wird:

$$\left.\begin{matrix}(CONH_2)_2\\ H\end{matrix}\right\} N + H_2O = NH_3 + CO_2 + \left.\begin{matrix}CONH_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N.$$

Charakteristisch für Biuret ist sein Verhalten zu einer Kupfersalzlösung, in welcher es nach Zusatz von Kalilauge eine eigenthümlich rothe Färbung erzeugt; beim Eindampfen werden rothe Krystalle von unbekannter Zusammensetzung erhalten. Durch Vermischen der wässrigen Biuretlösung mit salpetersaurem Silber und Zusatz von wenig Ammoniak entsteht ein weisser, leicht sich schwärzender Niederschlag von Diargentbiuret, $C_2H_3Ag_2O_2N_3$ (?), aus welchem durch Schwefelwasserstoff Biuret regenerirt wird.

Substitutionproducte des Biurets.

Als Hydroxylbiuret[1], $\left.\begin{matrix}CONHOH\\ CONHOH\\ H\end{matrix}\right\} N$, ist ein, bei der Darstellung des Hydroxylharnstoffs (S. 513) auftretendes, Nebenproduct beschrieben worden; dasselbe krystallisirt in kleinen vierseitigen Prismen, schmilzt unter Zersetzung bei 134°, ist in Wasser leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer löslich. Die Entstehung des Hydroxylbiurets aus Cyansäure und Hydroxylamin wird erläutert durch die Gleichung:

$$2\,CONH + \left.\begin{matrix}H_2\\ HO\end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix}(CONHOH)_2\\ H\end{matrix}\right\} N.$$

Jedoch kann die Verbindung auch aus 2 Mol. Hydroxylharnstoff unter Austritt eines Molecüls Hydroxylamin gebildet sein:

$$2\left.\begin{matrix}CONHOH\\ H_2\end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix}H_2\\ HO\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}(CONHOH)_2\\ H\end{matrix}\right\} N.$$

Durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure wird das Hydroxylbiuret in Hydroxylharnstoff umgewandelt.

Triäthylbiuret[2], $C_2H_2(C_2H_5)_3N_3O_2$, entsteht als Nebenproduct bei der Zersetzung des Cyanursäure-Aethyläthers mit Alkalien oder mit Barythydrat unter Austritt von Kohlensäure:

$$\left.\begin{matrix}(CO)_3\\ (C_2H_5)_3\end{matrix}\right\} N_3 + H_2O = CO_2 + C_2H_2(C_2H_5)_3N_3O_2.$$

---

[1]) Dresler u. Stein, Ann. Chem. Pharm. 150, 248. [2]) Habich u. Limpricht, daselbst 105, 395 und A. W. Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1861, 514.

Das Triäthylbiuret wird als unkrystallisirbarer, in Wasser schwer löslicher Syrup erhalten. Bei der trocknen Destillation zerfällt es in α-Diäthylharnstoff und Cyansäureäther nach der Gleichung:

$$C_2H_2(C_2H_5)_3N_3O_2 = CO(NHC_2H_5)_2 + \left.\begin{matrix}CO\\C_2H_5\end{matrix}\right\} N.$$

Tripropylbiuret [1]) (?), $C_2H_2(C_3H_7)_3N_3O_2$, wird als krystallinisch erstarrendes Destillat gewonnen, wenn ein Gemenge von propylätherschwefelsaurem Kali und cyansaurem Kali erhitzt wird; gleichzeitig wird Propylen gebildet. Ein näherer Einblick in diese Reaction ist bis jetzt nicht möglich.

Genauere Untersuchungen liegen vor über einige phenylhaltige Abkömmlinge des Biurets, und zwar sind zwei isomere Diphenyl- und zwei Triphenylbiurete dargestellt.

α-Diphenylbiuret [2]), $C_2H_3(C_6H_5)_2N_3O_2 = \left.\begin{matrix}CONHC_6H_5\\CONH_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\} N$ (?), krystallisirt in verfilzten, bei 210° schmelzenden Nadeln, ist in Alkohol sehr schwer löslich; es entsteht leicht durch Erhitzen von Biuret oder Allophansäureäther mit Anilin bei 180° im Sinne folgender Gleichungen:

I.

$$\left.\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\\H\end{matrix}\right\} N + 2 \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N = 2NH_3 + C_2H_3(C_6H_5)_2N_3O_2.$$

II.

$$\left.\begin{matrix}CONH_2\\COOC_2H_5\\H\end{matrix}\right\} N + 2 \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N = NH_3 + C_2H_5OH + C_2H_3(C_6H_5)_2N_3O_2.$$

Im Salzsäuregasstrom erhitzt liefert α-Diphenylbiuret Anilin und Cyansäure-Phenyläther, $\left.\begin{matrix}CO\\C_6H_5\end{matrix}\right\} N$, als Zersetzungsproducte.

β-Diphenylbiuret [3]), wahrscheinlich $\left.\begin{matrix}CONHC_6H_5\\CONHC_6H_5\\H\end{matrix}\right\} N$, bildet Prismen vom Schmelzpunkt 165°, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich schwer löslich; es entsteht leicht durch Behandeln des von Hofmann entdeckten Dicyansäure-Phenyläthers mit alkoholischem Ammoniak nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}(CO)_2''\\(C_6H_5)_2\end{matrix}\right\} N_2 + H_3N = C_2H_3(C_6H_5)_2N_3O_2.$$

---

[1]) Römer, Berl. chem. Ges. 6, 785. [2]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 4, 265. [3]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 4, 250.

Digitized by Google

Die oben aufgestellte Constitutionsformel wird wahrscheinlich gemacht durch die Zersetzung, welche das β-Diphenylbiuret beim Erhitzen im Salzsäuregasstrom erleidet: es zerfällt in Ammoniak und cyansaures Phenyl:

$$\left.\begin{matrix}(CONHC_6H_5)_2\\ H\end{matrix}\right\} N + HCl = H_4NCl + 2 \left.\begin{matrix}CO\\ C_6H_5\end{matrix}\right\} N.$$

α-Triphenylbiuret [1], $C_2H_2(C_6H_5)_3N_3O_2$, wird, analog dem β-Diphenylbiuret, durch Einwirkung von Anilin auf Dicyansäurephenyläther in Prismen vom Schmelzpunkt 147° gewonnen:

$$\left.\begin{matrix}(CO)_2\\ (C_6H_5)_2\end{matrix}\right\} N_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\ H_2\end{matrix}\right\} N = C_2H_2(C_6H_5)_3N_3O_2.$$

Bei Anwendung eines Ueberschusses von Anilin entsteht α-Diphenylharnstoff (S. 521).

β-Triphenylbiuret [2], $C_2H_2(C_6H_5)_3N_3O_2$, isomer der vorigen Verbindung, entsteht durch eine complicirte Reaction beim Erhitzen von Carbanilidsäureäther, $CO\left\{\begin{matrix}NHC_6H_5\\ OC_2H_5\end{matrix}\right.$, auf 210°. Drei Molecüle desselben zerfallen unter Bildung von Kohlensäure, Aethyläther und Alkohol in β-Triphenylbiuret:

$$3\,CO\left\{\begin{matrix}NHC_6H_5\\ OC_2H_5\end{matrix}\right. = CO_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\right\} O + C_2H_5OH + C_2H_2(C_6H_5)_3N_3O_2.$$

Das **β-Triphenylbiuret** wird durch etwas stärkeres Erhitzen weiter in α-Diphenylharnstoff und cyansaures Phenyl zerlegt:

$$C_2H_2(C_6H_5)_3N_3O_2 = CO(NHC_6H_5)_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\ CO\end{matrix}\right\} N.$$

Diese Zersetzungsproducte finden sich daher immer neben dem β-Triphenylbiuret. Dasselbe bildet undeutliche, bei 105° schmelzende Krystalle.

Ueber die chemische Constitution des Harnstoffs.

Die Formel des Harnstoffs, $\left.\begin{matrix}CONH_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N$, welche bei dessen Beschreibung angewendet ist, spricht aus, dass Harnstoff Carbaminsäureamid ist, also ein Ammoniak, in welchem ein Wasserstoffatom durch das Radical der Carbaminsäure ersetzt ist.

Die Fähigkeit des Harnstoffs, als einsäurige Base sich mit Säuren zu Salzen zu vereinigen, kann als Argument für diese Betrachtungs-

---

[1] A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 4, 250. [2] H. Schiff, daselbst 3, 651.

Digitized by Google

weise benutzt werden. In der That weist die Einsäurigkeit darauf hin, dass das eine Stickstoffatom eine andere Function ausübe, als das andere. Die obige Formel soll eine derartige Verschiedenheit andeuten. — Auch einige Bildungsweisen des Harnstoffs sind mit dieser Ansicht gut vereinbar, so seine Entstehung aus Cyanamid und aus Carbaminsäureäther (vergl. S. 506 u. 507).

Ferner lässt sich die Entstehung des Biurets, welches zweifelsohne Dicarbaminamid, $\left.\begin{matrix}(CONH_2)_2\\ H\end{matrix}\right\}N$, ist (vergl. S. 531), einfach mit Hülfe jener Vorstellungsweise erklären. — Dieselbe würde eine kräftige Stütze erhalten, wenn es gelänge, zwei isomere Monomethyl- oder Monoäthyl-Harnstoffe zu gewinnen. Die Vermuthung liegt nahe, dass der eine Aethylharnstoff aus Cyansäure und Aethylamin, der andere aus Cyansäure-Aethyl und Ammoniak entstehen werde; jedoch sind bis jetzt Verschiedenheiten der so dargestellten Substitutionsproducte mit Sicherheit nicht nachgewiesen (vergl. S. 516). Uebrigens dürfen die Versuche über diese Frage als noch nicht abgeschlossen betrachtet werden; die Verschiedenheiten der beiden Aethylharnstoffe sind vielleicht so gering, dass sie der Beobachtung entgangen sein können.

Wegen der in dieser Frage herrschenden Unsicherheit ist vorgezogen, bei der Beschreibung der Substitutionsproducte des Harnstoffs, sowie des Sulfoharnstoffs, die vereinfachte Formel $CO(NH_2)_2$, resp. $CS(NH_2)_2$, anzuwenden.

Digitized by Google

Sulfoharnstoff und seine Abkömmlinge.

Sulfoharnstoff; Schwefel- oder Thioharnstoff, Sulfocarbamid.

Zusammensetzung: $CH_4SN_2 = \left.\begin{matrix} CSNH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$.

Die letzte Formel spricht aus, dass Sulfoharnstoff Harnstoff ist, in welchem das Sauerstoffatom durch Schwefel substituirt ist.

Während Abkömmlinge des Sulfoharnstoffs (s. weiter unten), z. B. das Thiosinnamin, Sulfocarbanilid u. a. schon seit Jahrzehnten bekannt waren, ist die Darstellung des Sulfoharnstoffs selbst erst im Jahre 1868 gelungen [1]); seitdem ist derselbe mehrfach Gegenstand ausführlicher Untersuchungen gewesen.

Der Sulfoharnstoff krystallisirt in kurzen rhombischen Prismen, wenn nicht ganz rein, in langen seideglänzenden Nadeln; er ist in Wasser ziemlich leicht (1 Thl. braucht 11 Thle. kalten Wassers), in Alkohol weniger, in Aether schwer löslich, schmilzt bei 149°.

Darstellung: Während das cyansaure Ammoniak sich in wässriger Lösung sofort in Harnstoff umwandelt (s. S. 504), zeigt das entsprechende Rhodanammonium, $CNSNH_4$, eine weit grössere Stabilität; erst beim Schmelzen und bei Temperaturen zwischen 130° und 170° findet eine partielle Umlagerung in den isomeren Sulfoharnstoff statt. Nach Reynolds wird trocknes Rhodanammonium zwei Stunden lang bei 170° im Schmelzen erhalten, sodann die auf 100° abgekühlte Masse mit dem gleichen Gewicht Wasser von 80° gelöst und schnell filtrirt; die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle müssen öfter aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt werden. Nach Volhard [2]) ist die Temperatur 170° zu hoch; es ist zweckmässiger, die Schmelze etwa 9 Stunden lang bei 135 bis 145° zu erhalten; man gewinnt dann 22 Proc. des angewandten

[1]) Reynolds, Ann. Chem. Pharm. 150, 225. [2]) Berl. chem. Ges. 7, 92.

Digitized by Google

Rhodanammoniums an Sulfoharnstoff. Wird höher erhitzt, so treten complicirtere Zersetzungsproducte auf, namentlich das Rhodanguanidin (s. weiter unten: Guanidin). Bei 140 bis 150° scheint sich eine Art von Gleichgewicht zwischen Rhodanammonium- und Sulfoharnstoffmolecülen herzustellen, so dass nur ein Theil der ersteren die Umlagerung in letztere erleidet. Nach Volhard wird die resultirende Schmelze mit $^2/_3$ ihres Volums kalten Wassers angerührt, welches fast nur das unzersetzte Rhodanammonium löst; der zurückbleibende Sulfoharnstoff wird durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

Als vereinfachte Darstellungsmethode empfiehlt Claus [1]) die zur Gewinnung des Rhodanammoniums nach Millon (Jahresber. d. Chem. 1860, 237) bereitete Lösung von alkoholischem Ammoniak und Schwefelkohlenstoff rasch einzudampfen, den Rückstand so lange zu erhitzen, bis die aufgeschäumte Masse weisse Dämpfe entwickelt, dann in Wasser zu giessen und den Sulfoharnstoff, wie oben, zu reinigen.

Der Sulfoharnstoff entsteht durch directe Vereinigung der Elemente von Schwefelwasserstoff mit Cyanamid [2]):

$$\left.\begin{matrix}CN\\H_2\end{matrix}\right\}N + H_2S = \left.\begin{matrix}CSH_2N\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Diese Reaction ist der Bildungsweise des Harnstoffs aus Cyanamid (S. 507) vollkommen analog. Am besten gelingt die Darstellung auf diesem Wege, wenn der Schwefelwasserstoff auf das in absolutem Aether gelöste Cyanamid einwirkt, und eine Spur Ammoniak zugegen ist. Auch aus geschmolzenem Cyanamid, sowie der Silberverbindung desselben, $(CN)Ag_2N$, kann durch Schwefelwasserstoff Sulfoharnstoff gewonnen werden.

Eine weitere interessante Bildungsweise desselben ist von Glutz [3]) beobachtet: Persulfocyansäure, $C_2H_2S_3N_2$, durch Zersetzung von Rhodankalium mit concentrirter Salzsäure dargestellt, wird durch die stark reducirende Wirkung der nascirenden Jodwasserstoffsäure (aus Dreifach-Jodphosphor) unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelkohlenstoff in Schwefelharnstoff übergeführt, welcher sich mit der Säure vereinigt:

$$C_2H_2S_3N_2 + 2H + HJ = \left.\begin{matrix}CSNH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.HJ + CS_2.$$

Auch durch Einwirkung eines Reductionsgemisches von Zinn und Salzsäure auf Persulfocyansäure wird salzsaurer Sulfoharnstoff in Verbindung mit Zinnchlorür gebildet.

Umwandlungen des Sulfoharnstoffs: Dass beim Erhitzen für sich über seinen Schmelzpunkt der Sulfoharnstoff allmälige Zersetzung erfährt, ist oben erwähnt; mit Wasser auf 140° erwärmt, wandelt er

---

1) Ann. Chem. Pharm. 179, 113. 2) Baumann, Berl. chem. Ges. 6, 1375 u. 8, 26. 3) Ann. Chem. Pharm. 154, 39.

sich in das isomere Rhodanammonium um; durch starkes Erhitzen mit Säuren wird er weiter unter Bildung von Kohlensäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff zersetzt:

$$\left.\begin{matrix}CSNH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N + 2H_2O = CO_2 + 2NH_3 + H_2S.$$

Die Rückbildung von Rhodanammonium aus Sulfoharnstoff erfolgt auch durch salpetrige Säure, welche jedoch bei weiterer Einwirkung eine tiefer gehende Zersetzung bewirkt (Bildung von Pseudoschwefelcyan?).

Wie aus Cyanamid Sulfoharnstoff dargestellt wird, so kann umgekehrt aus diesem durch in Wasser suspendirtes Quecksilberoxyd (bei Vermeidung eines Ueberschusses und Zusatz von wenig Essigsäure) Cyanamid [1]) gewonnen werden:

$$\left.\begin{matrix}CSNH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N + HgO = HgS + H_2O + \left.\begin{matrix}CN\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Unter Umständen bildet sich hierbei das polymere Dicyandiamid [2]). Auch unterchlorige Säure bewirkt unter Abscheidung von Schwefel die Bildung von Cyanamid:

$$\left.\begin{matrix}CSNH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N + HOCl = HCl + H_2O + \left.\begin{matrix}CN\\H_2\end{matrix}\right\}N + S.$$

Salze des Sulfoharnstoffs. Entsprechend dem Harnstoff bildet der Sulfoharnstoff als einsäurige schwache Base Salze: Chlorwasserstoffsaurer Sulfoharnstoff, $\left.\begin{matrix}CSNH_2\\H_3\end{matrix}\right\}NCl$, bildet unregelmässige Krystallblättchen, das jodwasserstoffsaure Salz tafelförmige Platten; die salpetersaure Verbindung, $\left.\begin{matrix}CSNH_2\\H_3\end{matrix}\right\}NONO_2$, krystallisirt ebenfalls gut. — Mit Metallsalzen [3]) bildet der Sulfoharnstoff gut krystallisirende Doppelverbindungen, so mit Zink- und Quecksilberchlorid, Zinnchlorür, Quecksilberjodid und Chlorsilber derart, dass auf 2 Mol. Sulfoharnstoff 1 Mol. des Salzes in der Verbindung enthalten ist.

Das Streben, Additionsproducte zu bilden, zeigt der Sulfoharnstoff auch andern Körpern gegenüber: Mit Oxaläther [4]) bildet sich die in klinorhombischen Prismen krystallisirende Verbindung:

$$\left(\left.\begin{matrix}CSNH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N\right)_2 (C_2O_2)O_2(C_2H_5)_2,$$

welche durch Erwärmen mit Wasser oder Schmelzen bei 150° in ihre Componenten zerfällt. Bromäthylsulfoharnstoff [5]),

$$\left.\begin{matrix}CSNH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N \,.\, C_2H_5Br,$$

[1]) Volhard, Berl. chem. Ges. 7, 101.; s. auch Baumann daselbst 6, 1376. [2]) A. W. Hofmann, daselbst 2, 605. [3]) Maly, daselbst 9, 172. Claus, daselbst S. 226. [4]) Nencki, daselbst 7, 779. [5]) Claus, Ann. Chem. Pharm. 179, 146.

Digitized by Google

wird durch Erhitzen gleicher Molecüle Sulfoharnstoff und Bromäthyl mit Alkohol auf 110° in hexagonalen Täfelchen gewonnen; er ist ziemlich unbeständig. Mit Jodäthyl verbindet sich der Sulfoharnstoff in zwei Verhältnissen; die dem Bromäthylsulfoharnstoff entsprechende Verbindung ist höchst unbeständig; eine zweite, $\left(\begin{matrix}CSNH_2\\H_2\end{matrix}\Big\}N\right)_2 . C_2H_5J$, bildet glänzende Nadeln und ist stabiler, als jene.

Durch Einwirkung von Chlor und Brom [1]) entstehen eigenthümliche Additionsproducte. Dichlorsulfoharnstoff, $\left(\begin{matrix}CSNH_2\\H_2\end{matrix}\Big\}N\right)_2 Cl_2$, fällt als Krystallpulver aus, wenn Chlor auf eine alkoholische Lösung von Sulfoharnstoff reagirt; das höchst unbeständige Product wird durch Wasser sofort zersetzt, indem die Hälfte des Sulfoharnstoffs regenerirt, die andere zerlegt wird, im Sinne folgender Gleichung:

$$\left(\begin{matrix}CSNH_2\\H_2\end{matrix}\Big\}N\right)_2 Cl_2 = \begin{matrix}CSNH_2\\H_2\end{matrix}\Big\}N + S + 2\,HCl + \underbrace{\begin{matrix}CN\\H_2\end{matrix}\Big\}N}_{\text{Cyanamid}}.$$

Dibromsulfoharnstoff, $\left(\begin{matrix}CSNH_2\\H_2\end{matrix}\Big\}N\right)_2 Br_2$, analog der Chlorverbindung entstehend und dieser sehr ähnlich, erleidet auch durch Wasser die entsprechende Zersetzung; durch Einwirkung von Natriumamalgam wird das Brom eliminirt, und Sulfoharnstoff gebildet.

Substitutionsproducte des Sulfoharnstoffs.

Alle hier abzuhandelnden Verbindungen lassen sich den entsprechenden Abkömmlingen des Harnstoffs an die Seite stellen; ihre Bildungsweisen sind zum Theil völlig analog denen der letzteren. Gleichwie Cyansäureäther von der allgemeinen Zusammensetzung: $\begin{matrix}CO\\R'\end{matrix}\Big\}N$ sich mit Ammoniak, resp. Aminbasen zu Harnstoffderivaten vereinigen, so bilden sich aus den Senfölen, welche nach ihrer allgemeinen Zusammensetzung: $\begin{matrix}CS\\R'\end{matrix}\Big\}N$ den Cyansäureäthern völlig entsprechen, Substitutionsproducte des Sulfoharnstoffs. Auf diese Weise ist das am längsten bekannte Schwefelharnstoffderivat, das Thiosinnamin, Allylsulfoharnstoff, aus gewöhnlichem Senföl und Ammoniak gewonnen worden nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CS\\C_3H_5\end{matrix}\Big\}N + H_3N = CS\left\{\begin{matrix}NH_2\\NHC_3H_5\end{matrix}\right. .$$

[1]) Claus, Ann. Chem. Pharm. **179**, 135.

Digitized by Google

Schwefelharnstoffabkömmlinge mit sogenannten aromatischen Alkoholradicalen können durch Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit primären Aminen dargestellt werden, z. B. der schon lange bekannte Diphenylsulfoharnstoff (Sulfocarbanilid) mittelst Anilins nach der Gleichung:

$$CS_2 + 2 \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = H_2S + CS \left\{\begin{matrix} HNC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{matrix}\right. .$$

Aethylsulfoharnstoff [1]), $CS \left\{\begin{matrix} NH_2 \\ NHC_2H_5 \end{matrix}\right.$. Derselbe bildet ziemlich leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 106°; er wird durch Digeriren von Aethylsenföl [2]) mit alkoholischem Ammoniak dargestellt:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CS \end{matrix}\right\} N + H_3N = CS \left\{\begin{matrix} NH_2 \\ NHC_2H_5 \end{matrix}\right. .$$

Die nach dem Eindampfen bleibende Masse wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Der Aethylharnstoff wird durch Blei- oder Quecksilberoxyd in wässeriger Lösung leicht entschwefelt; im Filtrat findet sich eine starke Base, nach Hofmann das Triäthylmelamin, $C_3N_3(NHC_2H_5)_3$ (s. S. 29). Wahrscheinlich bildet sich zuerst Aethylcyanamid:

$$\left.\begin{matrix} CSNH_2 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N + PbO = PbS + H_2O + \left.\begin{matrix} CN \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Das Aethylcyanamid unterliegt sofort nach seiner Entstehung einer Polymerisirung.

Diäthylsulfoharnstoff [3]), $CS \left\{\begin{matrix} NHC_2H_5 \\ NHC_2H_5 \end{matrix}\right.$, bildet bei 77° schmelzende Krystalle; er kann durch directe Vereinigung von Aethylsenföl mit Aethylamin dargestellt werden, ferner durch Erhitzen des Products, welches durch Zusammentreten von 1 Mol. Schwefelkohlenstoff mit 2 Mol. Aethylamin entsteht: $CS \left\{\begin{matrix} NHC_2H_5 \\ SNH_3C_2H_5 \end{matrix}\right.$ (s. S. 29) gewonnen wird. Letztere Verbindung liefert, mit Alkohol im geschlossenen Rohr auf 110° erhitzt, unter Abspaltung eines Molecüls Schwefelwasserstoff den Diäthylsulfoharnstoff.

Derselbe verhält sich gegen Quecksilberoxyd anders, als der Aethylsulfoharnstoff, indem nur schwierig der Schwefel entzogen wird, jedoch dafür Sauerstoff eintritt, so dass α-Diäthylharnstoff entsteht:

$$CS \left\{\begin{matrix} NHC_2H_5 \\ NHC_2H_5 \end{matrix}\right. + HgO = HgS + CO \left\{\begin{matrix} NHC_2H_5 \\ NHC_2H_5 \end{matrix}\right. .$$

---

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 2, 603. [2]) Ueber Darstellung dieser Verbindung, sowie homologer Senföle s. A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 1, 25, 169, 201, u. 2, 116 u. 452. [3]) A. W. Hofmann, daselbst S. 601 u. 1, S. 26.

Digitized by Google

Wirkt Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Aethylamin auf Diäthylsulfoharnstoff ein, so tritt an die Stelle des Schwefels der zweiwerthige Atomçomplex $(NC_2H_5)''$; es resultirt Triäthylguanidin (s. dieses). Durch Erhitzen des Diäthylsulfoharnstoffs mit Phosphorsäureanhydrid entsteht unter Abspaltung von Aethylamin das Aethylsenföl, $\left.\begin{matrix}CS\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$.

Methyläthylsulfoharnstoff [1], $CS\left\{\begin{matrix}NHCH_3\\NHC_2H_5\end{matrix}\right.$, dargestellt durch Einwirkung von Methylamin auf Aethylsenföl, bildet Krystalle, welche bei 54° schmelzen; die nähere Beschreibung fehlt. — Dies gilt in gleicher Weise von den aus mehreren isomeren Butylsenfölen, $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\CS\end{matrix}\right\}N$, durch Ammoniak dargestellten, schön krystallisirenden Sulfoharnstoffen. Der aus dem normalen Butylsenföl gewonnene Butylsulfoharnstoff [2]) schmilzt bei 79°, der Isobutylsulfoharnstoff [3]) bei 93·5°, endlich der Sulfoharnstoff [4]) mit dem Radical des secundären Butylalkohols bei 134°; letztere Verbindung bildet weisse in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln.

Die isomeren Butylsenföle, welche zur Gewinnung der angeführten Sulfoharnstoffe dienen, werden aus den Butylaminen, welche S. 57 u. 59 beschrieben sind, dargestellt.

Genauer untersucht sind die Sulfoharnstoffe, welche aus dem gewöhnlichen Allylsenföl [5]) dargestellt sind:

Allylsulfoharnstoff, Thiosinnamin, $CS\left\{\begin{matrix}NH_2\\NHC_3H_5\end{matrix}\right.$, von Dumas und Pelouze [6]) entdeckt, bildet weisse rhombische Säulen, welche bei 74° schmelzen, aber nicht unzersetzt flüchtig sind; er ist in Wasser ziemlich, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Zur Darstellung des Allylsulfoharnstoffs sättigt man Allylsenföl entweder mit Ammoniakgas oder man lässt dasselbe mit wässerigem Ammoniak stehen. Die entstehende Masse wird aus Wasser umkrystallisirt. — Der Allylsulfoharnstoff wird nur schwierig von Alkalien zersetzt. Durch Einwirkung von Blei- oder Quecksilberoxyd entsteht unter Austritt von Schwefelwasserstoff Allylcyanamid, das sogenannte Sinnamin [7]):

$$\left.\begin{matrix}CSNH_2\\C_3H_5\\H\end{matrix}\right\}N + HgO = HgS + H_2O + \left.\begin{matrix}CN\\C_3H_5\\H\end{matrix}\right\}N.$$

---

1) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 1, 27. 2) Hofmann, daselbst 7, 512. 3) Reimer, daselbst 3, 757. 4) A. W. Hofmann, daselbst 7, 510. 5) Ueber dieses s. dies Lehrb. 1, 375 ff. 6) Ann. Chem. Pharm. 10, 324. 7) Will, daselbst 52, 1.

Digitized by Google

Das Sinnamin ist eine stark alkalisch reagirende Base, in Wasser, Alkohol und Aether löslich, nur schwierig in rhombischen Säulen (mit $^1/_2$ Mol. Wasser) krystallisirend.

Die durch Einwirkung von Brom, Jod und Cyan auf Thiosinnamin entstehenden Verbindungen sind unten beschrieben.

Der Allylsulfoharnstoff besitzt nur sehr schwache basische Eigenschaften; mit starken Säuren, z. B. Salzsäure, bildet er höchst unbeständige Salze; er vereinigt sich mit einigen Salzen, z. B. salpetersaurem Silber, zu Doppelverbindungen.

Dibromallylsulfoharnstoff [1]), Thiosinnamindibromid:

$$C_4H_8Br_2SN_2 = CS \begin{cases} NH_2 \\ NH(C_3H_5Br_2) \end{cases} (?),$$

bildet farblose, bei 147° schmelzende, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Tafeln. Er wird dargestellt durch Eintropfen von Brom in eine alkoholische Lösung des Allylsulfoharnstoffs; die Verbindung entsteht durch directe Vereinigung desselben mit einem Molecül Brom. Nach dem Verhalten der Allylverbindungen, welche durch Addition von Chlor, Brom etc. in Propylderivate leicht übergehen, liegt die Annahme am nächsten, dass die in Rede stehende Verbindung Dibrompropylsulfoharnstoff ist. Jedoch muss hervorgehoben werden, dass das eine Atom Brom viel lockerer gebunden ist, als das andere; nach einigen Reactionen verhält sich das Thiosinnamindibromid, wie bromwasserstoffsaurer Bromallylsulfoharnstoff,

$$CS \begin{cases} NH_2 \\ NHC_3H_4Br \end{cases} . HBr.$$

Concentrirte Schwefelsäure macht ein Molecül Bromwasserstoff frei; mit feuchtem Silberoxyd behandelt geht die Verbindung in eine starke Base, das Monobromthiosinnammoniumoxydhydrat über nach der Gleichung:

$$2 C_4H_8Br_2N_2S + Ag_2O + H_2O = 2 AgBr + 2 C_4H_8BrN_2S(OH).$$

Selbst durch Behandeln des Dibromids mit feuchtem Chlorsilber wird das eine Atom Brom gegen Chlor ausgetauscht; man erhält so das Chlorbromthiosinnamin, $C_4H_8BrClSN_2$, welches in seideglänzenden, bei 129° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Letzteres, sowie das Dibromthiosinnamin, bilden mit Platinchlorid Doppelsalze, welche einander sehr ähnlich sind.

Jod verhält sich gegen den Allylsulfoharnstoff dem Brom analog; es entsteht das „Thiosinnamindijodid“ [2]), $C_4H_8J_2SN_2 = CS \begin{cases} NH_2 \\ NHC_3H_5J_2 \end{cases}$ (?). Die nach dem Abdunsten des Alkohols bleibende Masse wird zur Beseitigung überschüssigen Jods mit Aether gewaschen. Das Dijodid bildet spröde, farblose, in Wasser, sowie in Alkohol lösliche Krystalle, welche bei

[1]) Maly, Jahresber. d. Chem. 1866, 423. [2]) Maly, Jahresber. d. Chem. 1868, 664.

90° unter Zersetzung schmelzen. Das Jod ist in der Verbindung nur sehr locker enthalten; denn durch salpetersaures Silber wird alles Jod herausgenommen, ebenso durch Schwefel- oder Salpetersäure. Durch Behandeln mit Chlorsilber wird dagegen nur 1 Atom Jod durch Chlor ersetzt.

Cyan [1]), in die alkoholische Lösung von Allylsulfoharnstoff geleitet, wird von diesem direct aufgenommen; es entsteht das Thiosinnamindicyanid, $C_4H_8(CN)_2SN_2$, welches in Wasser unlöslich ist, aus Alkohol in kleinen goldgelben Blättchen krystallisirt. Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure geht das Dicyanid unter Aufnahme der Elemente von 2 Mol. Wasser und Abspaltung von Ammoniak in die von Maly Oxalylthiosinnamin genannte Verbindung über:

$$C_4H_8(CN)_2SN_2 + SO_2(OH)_2 + 2H_2O = \underbrace{C_6H_6N_2SO_2}_{\text{Oxalylthiosinnamin}} + SO_2(ONH_4)_2.$$

Dasselbe bildet hellgelbe, bei 90° schmelzende, sublimirbare Tafeln und ist mit saurer Reaction in Wasser, Alkohol und Aether löslich.

Thiosinnaminjodäthyl [2]), $C_4H_8(C_2H_5J)SN_2$, durch directe Vereinigung von Allylsulfoharnstoff mit Jodäthyl entstehend, bildet weisse, federartige, bei 72° schmelzende Krystalle; es verhält sich, wie das jodwasserstoffsaure Salz des Aethylthiosinnamins (s. unten), die Identität mit diesem ist jedoch nicht erwiesen.

Aethylallylsulfoharnstoff, Aethylthiosinnamin [3]),

$$CS\begin{cases}NHC_2H_5\\NHC_3H_5\end{cases},$$

wird unter lebhafter Reaction als gelblicher Syrup durch Eintropfen von Aethylamin in abgekühltes Senföl gewonnen:

$$\left.\begin{matrix}CS\\C_3H_5\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = CS\begin{cases}NHC_2H_5\\NHC_3H_5\end{cases}.$$

Durch Erhitzen mit Bleioxydhydrat wird unter Austritt von Schwefelwasserstoff Aethylallylcyanamid (Aethylsinnamin), $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_3H_5\\CN\end{matrix}\right\}N$, eine schwache einsäurige Base, gebildet.

Der dem Allylsulfoharnstoff homologe Crotonylsulfoharnstoff [4]), $CS\begin{cases}NH_2\\NHC_4H_7\end{cases}$, ist durch Behandeln des Crotonylsenföls, $\left.\begin{matrix}C_4H_7\\CS\end{matrix}\right\}N$, mit starkem wässerigem Ammoniak in schönen, bei 85° schmelzenden, dem Thiosinnamin sehr ähnlichen, Krystallen gewonnen worden.

---

[1]) Maly, daselbst S. 666. [2]) Weltzien, Ann. Chem. Pharm. 94, 103. [3]) Hinterberger, Ann. Chem. Pharm. 83, 346. [4]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 7, 516.

Digitized by Google

Phenylsulfoharnstoff [1]), $CS\begin{cases}NH_2\\NHC_6H_5\end{cases}$, bildet in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 154°; er entsteht durch Erhitzen von Rhodanammonium mit Anilin oder mit salzsaurem Anilin in wässeriger Lösung bei 100°. Wird der Phenylsulfoharnstoff mit überschüssigem Ammoniak bei 130° im geschlossenen Rohr erhitzt, so findet Rückbildung von Rhodanammonium und Anilin statt. Die Bildungsgleichung erläutert also zugleich, von rechts nach links gelesen, die obige Zersetzungsweise:

$$CNSNH_4 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N = \underbrace{CSN_2H_3C_6H_5}_{\text{Phenylsulfoharnstoff}} + NH_3.$$

Der Phenylsulfoharnstoff kann auch durch directe Vereinigung von Phenylsenföl mit Ammoniak [2]) dargestellt werden. Bei der Entschwefelung desselben mit Bleioxyd entsteht zunächst Phenylcyanamid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CN\\H\end{matrix}\right\} N$, welches durch Polymerisirung in Triphenylmelamin übergeht.

Phenyläthylsulfoharnstoff [3]), $CS\begin{cases}NHC_2H_5\\NHC_6H_5\end{cases}$, bildet grosse klinorhombische Krystalle, welche bei 99° schmelzen; er wird gewonnen durch Einwirkung von Phenylsenföl auf in Aether gelöstes Aethylamin oder von Anilin auf Aethylsenföl; die beiden Reactionen werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CS\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N = CS\begin{cases}NHC_2H_5\\NHC_6H_5\end{cases}.$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CS\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N = CS\begin{cases}NHC_2H_5\\NHC_6H_5\end{cases}.$$

Nach A. W. Hofmann's Angabe sollen hier isomere Phenyläthylsulfoharnstoffe entstehen, deren Verschiedenheit jedoch nur durch die weit auseinander liegenden Schmelzpunkte angezeigt wird; Weith hat die Identität der beiden auf verschiedenem Wege erhaltenen Sulfoharnstoffe nachgewiesen. — Beide zerfallen beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Anilin- und Aethylamin-salz. Durch Erhitzen für sich erfolgt eine Dissociation derart, dass gleichzeitig Phenyl- und Aethyl-senföl, sowie Phenyl- und Aethyl-amin entstehen, welche Producte durch wechselseitige Vereinigung die Bildung von zusammengesetzten Sulfoharnstoffen bewirken. — Mit überschüssigem

---

[1]) Schiff, Ann. Chem. Pharm. 148, 338. Clermont, Berl. chem. Ges. 8, 1595 und 9, 446. [2]) A. W. Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1858, 349. [3]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 1, 27. Weith, das. 8, 1523.

Digitized by Google

Anilin erhitzt, geht Phenyläthylsulfoharnstoff unter Verlust von Aethylamin in den unten beschriebenen Diphenylsulfoharnstoff über:

$$CSN_2H_2(C_2H_5)C_6H_5 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N = CSN_2H_2(C_6H_5)_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N.$$

Phenylallylsulfoharnstoff [1]), CS $\left\{\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_3H_5\end{matrix}\right.$, bildet bei 98° (95° Zinin) schmelzende monokline Krystallblätter; er wird durch Einwirkung von Anilin auf Allylsenföl oder von Allylamin auf Phenylsenföl dargestellt; die Producte beider Reactionen sind identisch.

Diphenylsulfoharnstoff [2]), Sulfocarbanilid, $CS(NHC_6H_5)_2$.

Der Diphenylsulfoharnstoff bildet farblose glänzende, bei 140° schmelzende Blättchen, ist in Wasser kaum, in Alkohol ziemlich löslich, schmeckt intensiv bitter. — Zu seiner Darstellung wird eine Lösung von Anilin und überschüssigem Schwefelkohlenstoff in Alkohol so lange erhitzt, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht. Die Bildung des Sulfocarbanilids erfolgt nach der Gleichung:

$$2 \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N + CS_2 = H_2S + CS(NHC_6H_5)_2.$$

Nach Weith [3]) fügt man zweckmässig auf ein Molecül Anilin ein Molecül Kalihydrat hinzu; die Reaction wird dadurch wesentlich beschleunigt. Diese Darstellungsmethode ist zur Gewinnung aller Homologen des Sulfocarbanilids anwendbar. Man kann den Diphenylsulfoharnstoff auch auf andere Weise gewinnen, z. B. durch Einwirkung von Phenylsenföl auf Anilin:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CS\end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N = CS(NHC_6H_5)_2.$$

Er entsteht ferner durch Erhitzen von rhodanwasserstoffsaurem Anilin neben Rhodanammonium, welches weiterer Zersetzung unterliegt, und neben Phenylsulfoharnstoff S. 545:

$$2 \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\} NSCN = CSN_2H_2(C_6H_5)_2 + NH_4SCN.$$

Eine interessante Bildungsweise [4]) des Diphenylsulfoharnstoffs ist durch die Einwirkung von Schwefel auf ein Gemisch von Anilin, Chloroform und alkoholischem Kali gegeben. Zuerst bildet sich das Isocyanphenyl, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ \| \\C\end{matrix}\right\} N$, nach der Gleichung:

---

[1]) Weith, Berl. chem. Ges. 8, 1529. Zinin, Jahresber. d. Chem. 1852, 628.
[2]) A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 57, 266. 70, 142. Laurent u. Gerhardt, Ann. Chim. Phys. 22, 103; 24, 196. [3]) Berl. chem. Ges. 6, 967.
[4]) Weith, Berl. chem. Ges. 6, 211.

Digitized by Google

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N + CCl_3H + 3\,KOH = 3\,KCl + 3\,H_2O + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C\end{matrix}\right\} N.$$

Der Schwefel verbindet sich mit demselben direct, so dass Phenylsenföl, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CS\end{matrix}\right\} N$, entsteht, und dieses vereinigt sich mit dem überschüssigen Anilin zu Diphenylsulfoharnstoff. — Die Versuche, den letzteren zu entschwefeln, haben zu bemerkenswerthen Resultaten geführt. Durch Behandeln mit Quecksilberoxyd oder Bleioxyd (auch mit Kalihydrat) in alkoholischer Lösung wird α-Diphenylharnstoff (S. 521) gebildet, indem der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt wird. Wirkt dagegen Quecksilberoxyd auf eine Lösung des Sulfocarbanilids in Benzol ein, so tritt Schwefelwasserstoff aus, und Diphenylcyanamid oder richtiger Diphenylcarbimid, $C\left\{\begin{matrix}(NC_6H_5)''\\(NC_6H_5)''\end{matrix}\right.$, entsteht; aus letzterem kann durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff ganz glatt Sulfocarbanilid wieder erzeugt werden. Folgende Gleichungen erläutern diese beiden Reactionen:

I.

$$CSN_2H_2(C_6H_5)_2 + HgO = HgS + H_2O + C(NC_6H_5)_2''.$$

II.

$$C(NC_6H_5)_2 + H_2S = CSN_2H_2(C_6H_5)_2.$$

Durch Erhitzen des Sulfocarbanilids [1]) mit Anilin erfolgt auch Entschwefelung: an die Stelle des Schwefels tritt der Atomcomplex $(NC_6H_5)''$ nach der Gleichung:

$$CSN_2H_2(C_6H_5)_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N = H_2S + C(NC_6H_5)''N_2H_2(C_6H_5)_2.$$

Das Product ist Triphenylguanidin, welches weiter unten beschrieben ist; das jodwasserstoffsaure Salz desselben bildet sich neben Phenylsenföl durch Einwirkung alkoholischer Jodlösung auf Sulfocarbanilid:

$$2\,CSN_2H_2(C_6H_5)_2 + J_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\CS\end{matrix}\right\} N + C_{19}H_{17}N_3 . HJ + HJ.$$

Dass durch Erhitzen des Diphenylsulfoharnstoffs auch das Triphenylguanidin entsteht, beruht wohl darauf, dass jener partiell in seine Componenten, Phenylsenföl und Anilin, zerfällt, und dass letzteres auf das unzersetzte Sulfocarbanilid einwirkt.

Salpetrige Säure [2]) reagirt auf letzteres ähnlich, wie Jod, indem neben Phenylsenföl Triphenylguanidin nach folgender Gleichung entsteht:

$$2\,CSN_2H_2(C_6H_5)_2 + N_2O_3 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\CS\end{matrix}\right\} N + C_{19}H_{17}N_3 + S + H_2O + 2\,NO.$$

---

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 2, 453 ff. [2]) Claus, daselbst 4, 145.

Digitized by Google

Paradichlorphenylsulfoharnstoff[1], $CSN_2H_2(C_6H_4Cl)_2$, krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, bei 166° schmelzenden Nadeln, ist in Wasser unlöslich; er wird dargestellt durch mehrtägiges Erhitzen von Parachloranilin mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff. — Durch Einwirkung von alkoholischer Jodlösung auf das Product wird Chlorphenylsenföl, $\left.\begin{matrix}C_6H_4Cl\\CS\end{matrix}\right\}N$, neben Trichlorphenylguanidin gebildet.

Paradijodphenylsulfoharnstoff[2], $CSN_2H_2(C_6H_4J)_2$, analog der vorigen Verbindung aus Parajodanilin (S. 149) dargestellt, bildet Krystalle vom Schmelzpunkt 173°, welche sich in Wasser nicht, in Alkohol und Aether schwer lösen.

Paranitrophenylphenylsulfoharnstoff[3],

$$CS\left\{\begin{matrix}NH(C_6H_4NO_2)\\NH(C_6H_5)\end{matrix}\right.,$$

wird durch Vereinigung von Phenylsenföl, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CS\end{matrix}\right\}N$, mit Paranitranilin, $\left.\begin{matrix}C_6H_4NO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$ (S. 153), in Krystallen vom Schmelzpunkt 145° gewonnen.

Paradinitrophenylsulfoharnstoff[4], $CSN_2H_2(C_6H_4NO_2)_2$, krystallisirt in gelben, bei 160° schmelzenden Nadeln, ist in Wasser unlöslich; er wird leicht durch längeres Erhitzen von Paranitranilin mit Schwefelkohlenstoff gewonnen.

Als Diphenyldiamidosulfoharnstoff, $CS\left\{\begin{matrix}NC_6H_5(NH_2)\\NC_6H_5(NH_2)\end{matrix}\right.$, ist die von Fischer[5] Diphenylsulfocarbazid genannte Verbindung zu betrachten, welche sich durch Erhitzen des Products der Vereinigung von Schwefelkohlenstoff mit Amidoanilin (S. 432) auf 80° bis 90° bildet nach der Gleichung:

$$CS\left\{\begin{matrix}NC_6H_5(NH_2)\\SNC_6H_5(NH_2)H_2\end{matrix}\right. = H_2S + CS(NC_6H_5NH_2)_2.$$

Die entstandene Verbindung bildet farblose Prismen.

Orthoditolylsulfoharnstoff[6], $CS[NH(C_6H_4CH_3)]_2$, scheidet sich in weissen wolligen Nadeln vom Schmelzpunkt 165° aus, wenn eine Lösung von Orthotoluidin (S. 214) und Schwefelkohlenstoff in Alkohol längere Zeit erhitzt ist; er löst sich in Alkohol, sowie in Aether, ziemlich leicht, in Wasser kaum.

---

[1] Losanitsch, Berl. chem. Ges. 5, 156. [2] Derselbe, S. 156. [3] Brückner, Berl. chem. Ges. 7, 1234. [4] Derselbe, 6, 1103. [5] Berl. chem. Ges. 9, 884. [6] Girard, Berl. chem. Ges. 4, 985 u. 6, 444.

Digitized by Google

Paratolylsulfoharnstoff[1]), $CS\begin{cases}NHC_6H_4CH_3\\NH_2\end{cases}$, durch Erhitzen von Rhodanammonium mit salzsaurem Paratoluidin dargestellt, bildet kleine farblose, bei 188° schmelzende Blätter, ist in Wasser, sowie in Aether schwer löslich. — Paraditolylsulfoharnstoff[2]), Sulfocarbtoluidid, $CS(NHC_6H_4CH_3)_2$, krystallisirt in grossen, bei 164° schmelzenden, sublimirbaren Säulen, welche in Wasser unlöslich sind. Zu seiner Darstellung wird eine alkoholische Lösung von Paratoluidin und überschüssigem Schwefelkohlenstoff längere Zeit erhitzt; zur Beschleunigung der Einwirkung kann Kalihydrat, welches den Schwefelwasserstoff an sich nimmt, zugesetzt werden. — Auch durch Vereinigung von Paratoluidin mit Tolylsenföl ist derselbe Ditolylsulfoharnstoff dargestellt[3]). Er zerfällt beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150° oder mit Phosphorsäureanhydrid in seine Componenten, Tolylsenföl und Toluidin. — Durch Erwärmen mit Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung wird Paraditolylharnstoff (S. 524) gebildet.

Aethylparatolylsulfoharnstoff[4]), $CS\begin{cases}NHC_2H_5\\NH(C_6H_4CH_3)\end{cases}$, durch Vereinigung von Aethylamin mit Paratolylsenföl oder von Paratoluidin mit Aethylsenföl dargestellt, krystallisirt in schief rhombischen, bei 96° schmelzenden Tafeln. — Allylparatolylsulfoharnstoff, Tolylthiosinnamin[5]), $CS\begin{cases}NHC_3H_5\\NH(C_6H_4CH_3)\end{cases}$, durch mehrstündiges Erwärmen von Allylsenföl mit Paratoluidin gewonnen, bildet glänzende, bei 112° schmelzende Blättchen.

Dibenzylsulfoharnstoff[6]), $CS[NH(CH_2C_6H_5)]_2$, krystallisirt in glänzenden vierseitigen Tafeln (Schmelzpunkt 114°), ist in Wasser gar nicht, in Alkohol ziemlich löslich; er wird durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Benzylamin und Schwefelkohlenstoff gewonnen. Beim Behandeln desselben mit Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung wird der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt, und α-Dibenzylharnstoff (S. 525) gebildet.

Dixylylsulfoharnstoff[7]), $CS(NHC_8H_9)_2$, durch Erhitzen von α-Xylidin und Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung dargestellt, bildet Krystalle, welche bei 152° schmelzen, in Wasser gar nicht, in Alkohol schwer löslich sind; beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid wird Xylylsenföl, $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\CS\end{matrix}\right\}N$, gebildet.

---

[1]) Clermont, Berl. chem. Ges. 9, 1133. [2]) Sell, Ann. Chem. Pharm. 126, 160. [3]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 1. 173. [4]) Weith, daselbst 8, 1530. [5]) Jaillard, Zeitschr. Chem. 1865, 440. [6]) Strakosch, Berl. chem. Ges. 5, 696. [7]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 9, 1296.

Digitized by Google

Naphtylsulfoharnstoff[1]), $CS\begin{cases}NHC_{10}H_7\\NH_2\end{cases}$, durch Eindampfen der wässrigen Lösungen von schwefelsaurem α-Naphtylamin und Rhodanammonium gewonnen, krystallisirt in Prismen vom Schmelzpunkt 200°.

Dinaphtylsulfoharnstoff[2]) (Sulfocarbonaphtalid),

$$CS(NHC_{10}H_7)_2,$$

wird als weisse Krystallmasse durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf in Alkohol gelöstes α-Naphtylamin oder durch directe Vereinigung von Naphtylsenföl, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\CS\end{matrix}\right\}N$, mit α-Naphtylamin gewonnen; er ist in Wasser gar nicht, in Alkohol sehr schwer löslich, krystallisirt aus diesem in farblosen Nadeln. Alkoholisches Kali führt den Dinaphtylsulfoharnstoff in Dinaphtylharnstoff (S. 525) über. — Durch Erhitzen desselben mit Phosphorsäureanhydrid entsteht Naphtylsenföl neben Naphtylamin.

Allylnaphtylsulfoharnstoff[3]) (Senfölnaphtalidin),

$$CS\begin{cases}NHC_3H_5\\NHC_{10}H_7\end{cases},$$

durch Vereinigung von α-Naphtylamin mit Allylsenföl (in etwa 8 Vol. Alkohol gelöst) entstehend, scheidet sich in halbkugeligen Krystallaggregaten ab, schmilzt bei 130°; er ist in Wasser unlöslich.

Phenylnaphtylsulfoharnstoff[4]), $CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_{10}H_7\end{cases}$, wird durch Vereinigung von Phenylsenföl mit α-Naphtylamin oder von Naphtylsenföl mit Anilin dargestellt und bildet Krystallflitter, welche in Wasser nicht, in Alkohol, sowie in Aether sehr schwer löslich sind.

Sulfoharnstoffe mit zweiwerthigen Alkoholradicalen.

Aethylensulfoharnstoff[5]), $CSN_2H_2(C_2H_4)''$, bildet weisse, bitter schmeckende Krystalle vom Schmelzpunkt 194°, ist schwierig in Wasser löslich; er wird durch längeres Kochen der durch Vereinigung von Aethylendiamin mit Schwefelkohlenstoff entstandenen Verbindung[6]) in wässeriger oder saurer Lösung dargestellt; beim Erkalten scheiden sich die Krystalle aus:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_4\end{matrix}\right\}N_2\ .\ CS_2 = H_2S + CSN_2H_2(C_2H_4)''.$$

---

[1]) Clermont, Berl. chem. Ges. 9, 1133. [2]) Delbos, Ann. Chem. Pharm. 64, 370. [3]) Zinin, Ann. Chem. Pharm. 84, 346. [4]) A. W. Hofmann, Compt. rend. 47, 425. [5]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 5, 242. [6]) Vergl. S. 94.

Digitized by Google

Mit Säuren verbindet sich Aethylensulfoharnstoff nicht direct zu Salzen, wohl aber dann, wenn Gelegenheit zur Bildung von Doppelsalzen gegeben ist; mit salzsäurehaltigem Platinchlorid z. B. entsteht die gut krystallisirende Verbindung: $(CSN_2H_2C_2H_4HCl)_2 . PtCl_4$.

Der isomere Aethylidensulfoharnstoff[1]), $CSN_2H_2(CHCH_3)''$, entsteht durch Erhitzen einer Lösung von Sulfoharnstoff in Aldehyd auf 100° im geschlossenen Rohre; er bildet kleine, in Wasser und kaltem Alkohol schwer lösliche Krystalle. — Wird eine Lösung von Schwefelharnstoff und Aldehydammoniak eingedampft, so wird die Ammoniakverbindung des Diäthylidensulfoharnstoffs, $CSN_2(CHCH_3)_2.NH_3$, gebildet.

Toluylensulfoharnstoff[2]), $CSN_2H_2(C_7H_6)''$, ein gelbliches, bei 149° schmelzendes Krystallpulver, bildet sich beim Digeriren einer alkolischen Lösung von α-Toluylendiamin (S. 259) und Schwefelkohlenstoff:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_6\\H_4\end{matrix}\right\} N_2 + CS_2 = H_2S + CSN_2H_2(C_7H_6).$$

Die bei der Reaction entstandenen Nebenproducte werden durch Digeriren mit Benzol entfernt.

Toluylendisulfoharnstoff[3]), $\left.\begin{matrix}CSN_2H_3\\CSN_2H_3\end{matrix}\right\}(C_7H_6)''$, ist ein weisses, in Wasser, kaltem Alkohol und Aether fast unlösliches Krystallpulver, welches bei 218° schmilzt; er wird gewonnen durch Eindampfen der wässerigen Lösung von äquivalenten Mengen Rhodankalium und schwefelsaurem α-Toluylendiamin; das zuerst sich bildende Rhodan-Toluylendiamin,

$$\left.\begin{matrix}C_7H_6\\H_4\end{matrix}\right\} N_2(CNSH)_2,$$

wandelt sich leicht in den isomeren Sulfoharnstoff um.

Einige Derivate des Sulfoharnstoffs mit Säureradicalen sind, gleich den analogen Abkömmlingen des Harnstoffs (S. 528 ff.), durch Einwirkung von Säure-chloriden resp. -Anhydriden auf Sulfoharnstoff dargestellt.

Acetylsulfoharnstoff[4]), $CS\left\{\begin{matrix}NH(CH_3CO)\\NH_2\end{matrix}\right.$, durch gelindes Erwärmen von Sulfoharnstoff mit Essigsäureanhydrid gewonnen, bildet, aus heissem Wasser umkrystallisirt, farblose, bei 165° schmelzende, in Alkohol leicht lösliche Prismen.

Benzoylsulfoharnstoff[5]), $CS\left\{\begin{matrix}NH(C_6H_5CO)\\NH_2\end{matrix}\right.$, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 170°, ist in Wasser

---

[1]) Reynolds, Berl. chem. Ges. 4, 800. [2]) Lussy, daselbst 8, 293. [3]) Lussy, daselbst 7, 1264 und 8, 668. [4]) Nencki, daselbst 6, 599. [5]) Pike, daselbst 6, 755.

Digitized by Google

sehr schwer löslich; er wird leicht durch Erhitzen von Sulfoharnstoff mit Benzoylchlorid auf 120° gewonnen.

Endlich sind noch zwei Derivate des Sulfoharnstoffs anzuführen, in welchen das Radical $(C_6H_4COOH)'$ an Stelle eines Wasserstoffatoms im Sulfo- resp. Phenylsulfo-harnstoff anzunehmen ist: Die eine Verbindung: $CS\begin{cases}NH(C_6H_4COOH)\\NH_2\end{cases}$ (Monoxybenzoylsulfoharnstoff genannt), entsteht durch Umwandlung des isomeren rhodanwasserstoffsauren Salzes der Metamidobenzoësäure, $C_6H_4(NH_2)COOH \,.\, CNSH$; die wässerige Lösung desselben wird mehrmals zur Trockne gebracht, aus dem Rückstande sodann die neue Verbindung durch heisses Wasser ausgezogen.

Das phenylirte Substitutionsproduct [1]) derselben,

$$CS\begin{cases}NH(C_6H_4COOH)\\NHC_6H_5\end{cases},$$

wird durch Einwirkung von Phenylsenföl auf Amidobenzoësäure in alkoholischer Lösung dargestellt:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CS\end{matrix}\right\}N + C_6H_4(NH_2)COOH = CS\begin{cases}NH(C_6H_4COOH)\\NHC_6H_5\end{cases}.$$

Die Verbindung bildet weisse, in Wasser nicht, in Alkalien leicht lösliche, aus feinen Nadeln bestehende Flocken.

Zu den Sulfoharnstoffderivaten mit zweiwerthigen Säureradicalen gehört der Glycolylsulfoharnstoff, welcher Sulfoharnstoff ist, in welchem zwei Wasserstoffatome durch Glycolyl $= (CH_2CO)''$ ersetzt sind:

$$CS\left\{\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\}(CH_2CO).$$

Diese Verbindung entspricht genau dem Hydantoïn (s. dies Lehrb. III, 2, S. 535), enthält jedoch Schwefel an Stelle des Sauerstoffs; sie trägt daher auch die Bezeichnung Sulfhydantoïn. — Der Glycolylsulfoharnstoff [2]) krystallisirt in langen Nadeln, ist in heissem Wasser leicht, in Alkohol und in Aether unlöslich; er wird in Verbindung mit Salzsäure durch Eintragen von Sulfoharnstoff in geschmolzene Monochloressigsäure dargestellt:

$$CS(NH_2)_2 + CH_2ClCOOH = H_2O + CS\left\{\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\}(CH_2CO)\,.\,HCl.$$

Aus der warmen wässerigen Lösung des Reactionsproductes wird durch Ammoniak das Sulfhydantoïn gefällt. — Durch Erwärmen seiner stark salzsauren Lösung geht dasselbe in Senfölessigsäure (Isoschwefelcyanessigsäure) über nach der Gleichung:

$$CS\left\{\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\}(CH_2CO) + H_2O + HCl = H_4NCl + CH_2(NCS)COOH.$$

---

[1]) Merz u. Weith, Berl. chem. Ges. 3, 244. [2]) Maly, Jahresber. d. Chem. 1873, 765. Volhard, Ann. Chem. Pharm. 167, 383.

Digitized by Google

Mit diesen, zum Theil nur unvollkommen beschriebenen, Derivaten des Sulfoharnstoffs ist die lange Reihe der Substitutionsproducte desselben abgeschlossen. Diese erhalten eine besondere Bedeutung dadurch, dass sie vielfach als Ausgangsmaterial zur Gewinnung interessanter Guanidinderivate dienen (s. weiter unten).

Guanidin und Abkömmlinge desselben.

Das Guanidin von der Zusammensetzung, CH_5N_3, wird nebst seinen zahlreichen, durch Substitution von Wasserstoff entstehenden, Derivaten in engem Anschluss an Harnstoff und Sulfoharnstoff abgehandelt werden, weil jene Verbindung zu diesen Körpern in den nächsten Beziehungen steht, und namentlich der Sulfoharnstoff mit seinen Abkömmlingen das wichtigste Material zur Gewinnung der hier zu beschreibenden Verbindungen ist.

Was die chemische Constitution des Guanidins betrifft, so hat man längere Zeit die zuerst von A. W. Hofmann geäusserte Meinung adoptirt, dasselbe sei ein Triamin, es leite sich von 3 Mol. Ammoniak ab, und zwar seien vier von den neun Wasserstoffatomen durch das vierwerthige Kohlenstoffatom vertreten; als Symbol dieser Idee dient die Formel, $\left.\begin{matrix}C\\H_5\end{matrix}\right\}N_3$, und das Guanidin ist nach dieser Ansicht: Carbotriamin. — Zahlreiche, weiter unten angeführte Bildungsweisen des Guanidins und namentlich seiner Derivate führen zu der Annahme einer anderen rationellen Formel. Erwägt man die Thatsache, dass Substitutionsproducte des Sulfoharnstoffs bei der Entschweflung mittelst Bleioxyds in Gegenwart von Ammoniak oder primären Aminen in Guanidinderivate (vergl. S. 547) umgewandelt werden, so gelangt man mit der einfachsten Annahme, dass das Schwefelatom durch die zweiwerthigen Radicale $(NH)''$, $(NC_6H_5)''$ etc. ersetzt wird, sofort zu der rationellen Formel des Guanidins. Diphenylsulfoharnstoff wird z. B. durch Bleioxyd und alkoholisches Ammoniak in Diphenylguanidin übergeführt; für letzteres erhält man nach dieser Reaction die Formel, $\left.\begin{matrix}C(NH)''NHC_6H_5\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N$.

Die chemische Constitution des Guanidins selbst ist dann auszudrücken durch: $\left.\begin{matrix}C(NH)''NH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$; dasselbe ist ein Harnstoff, in welchem das Sauerstoffatom durch Imid substituirt ist. Wenn im Folgenden

vielfach empirische oder vereinfachte Formeln gebraucht sind, so ist dies der Abkürzung wegen geschehen.

Hier sei darauf hingewiesen, dass das Guanidin zu einer Classe von Verbindungen gehört, welche in neuester Zeit von Wallach u. A. unter dem Namen „Amidine“ beschrieben sind (vergl. auch S. 207 u. 300 ff.). Dieselben stehen zu den Säure- oder Thio-Amiden, aus welchen sie gewonnen werden, in derselben Beziehung, wie das Guanidin zum Harnstoff, resp. Sulfoharnstoff.

Guanidin.

Zusammensetzung: $CH_5N_3 = \left.\begin{matrix} C(NH)''NH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$.

Dasselbe wurde zuerst von Strecker[1]) als ein Product der Zersetzung des Guanins (s. weiter unten) mittelst chlorsauren Kalis und Salzsäure aufgefunden.

Das Guanidin bildet nach dem Verdunsten seiner Lösung im luftverdünnten Raum eine krystallinische, stark alkalische, ätzend schmeckende Masse, welche höchst zerfliesslich ist und begierig Kohlensäure aus der Luft anzieht.

Die praktisch wichtigste, erst neuerdings gleichzeitig von Delitsch[2]) und Volhard[3]) aufgefundene, Darstellungsmethode geht von dem Sulfoharnstoff oder dem mit diesem isomeren Schwefelcyanammonium aus, welche Körper durch geeignetes Erhitzen eine complicirte Zersetzung erleiden, deren Hauptproduct rhodanwasserstoffsaures Guanidin (Rhodanguanidin), CH_5N_3CNSH, ist.

Nach Delitsch erhitzt man Rhodanammonium zwei Stunden lang im Oelbade auf 190 bis 200°. Der eintretende Gewichtsverlust beläuft sich auf etwa 50 Proc. Die Schmelze, welche nur geringe Mengen Rhodanammonium und Sulfoharnstoff enthält, wird in Wasser gelöst, filtrirt, sodann das sich ausscheidende Rhodanguanidin durch Umkrystallisiren gereinigt. — Da bei der Reaction Ströme von Ammoniak und Schwefelkohlenstoffdämpfen entweichen, so ist der bei obiger Temperatur verlaufende Process durch die Gleichung:

$$3\,CS(NH_2)_2 = CH_5N_3CNSH + 2\,NH_3 + CS_2$$

zu interpretiren. Derselben entspricht ein Gewichtsverlust von 48·2 Proc. Angenommen ist hierbei, dass Rhodanammonium zunächst in Sulfoharnstoff übergeht.

Nach Volhard ist die günstigste Temperatur zur möglichsten Vermeidung von Nebenproducten 170°, jedoch vollendet sich die Reaction

---

1) Ann. Chem. Pharm. 118, 115. 2) Journ. pr. Chem. [2] 9, 1. 3) Daselbst S. 15.

Digitized by Google

unter diesen Bedingungen erst binnen 100 bis 120 Stunden. Man erhält auch eine gute Ausbeute, wenn man das Rhodanammonium 20 Stunden lang auf 180° bis 185° erhitzt und die Schmelze, wie oben, behandelt. Während der Operation bedeckt sich der Hals des Kolbens mit einem gelben, allmälig sich orangeroth färbenden Sublimate, dem Zeise'schen sulfocarbonsauren Ammoniak, $CSS_2(NH_4)_2$. Der Geruch nach Schwefelkohlenstoff tritt erst auf, wenn die Temperatur über 185° steigt.

Volhard formulirt, indem er dieser Beobachtung Rechnung trägt, die Reaction durch die Gleichung:

$$\underbrace{5\,CNSH_4N}_{\text{Rhodanammonium.}} = 2\,[CH_5N_3CNSH] + CSS_2(NH_4)_2$$

Der aus derselben berechnete Gewichtsverlust, 37·9 Proc., wird in der That bei gut gelungenen Operationen beobachtet. Uebrigens kann man sich die Zersetzung noch in mehrere Phasen zerlegt denken:

Zunächst geht ein Theil des Rhodanammoniums in Sulfoharnstoff über, welcher selbst in Schwefelwasserstoff und Cyanamid zerfällt; letzteres vereinigt sich sofort mit noch nicht umgewandeltem Rhodanammonium zu Rhodanguanidin (vergl. S. 557), der Schwefelwasserstoff endlich bildet mit Rhodanammonium sulfocarbonsaures Ammoniak. Folgende Gleichungen erläutern die einzelnen Vorgänge:

I.

$$CS(NH_2) = H_2S + \left.\begin{matrix}CN\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

II.

$$\left.\begin{matrix}CN\\H_2\end{matrix}\right\}N + CNSNH_4 = CH_5N_3CNSH.$$

III.

$$CNSNH_4 + 2\,H_2S = CSS_2(NH_4)_2.$$

Zur Darstellung des Guanidins nach Strecker's Methode übergiesst man Guanin mit Salzsäure von dem specif. Gewicht 1,1 und fügt in geringen Portionen und sehr allmälig chlorsaures Kali hinzu (auf 20 Gramm Guanin etwa 12 Gramm $KClO_3$ in 2 bis 3 Tagen), bis vollständige Lösung eingetreten ist. Die Flüssigkeit wird im Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Aetheralkohol behandelt und dann in Wasser gelöst. Neben salzsaurem Guanidin enthält die Lösung Parabansäure, Oxalursäure, Xanthin und Harnstoff. Beim Eindunsten scheidet sich die Parabansäure fast vollständig ab; das Filtrat wird mit kohlensaurem Baryt erwärmt; nach Zusatz von absolutem Alkohol filtrirt man vom oxalursauren und Xanthin-Baryt, sowie von dem Chlorbarium ab, behandelt die eingedampfte Flüssigkeit mit starkem Alkohol, welcher salzsaures Guanidin löst, und führt dieses durch schwefelsaures Silber in das besser krystallisirende

Digitized by Google

schwefelsaure Salz über; das überschüssige Silber entfernt man durch Chlorbarium.

Für die Bildung der beiden Hauptproducte, Guanidin und Parabansäure, aus dem Guanin kann man nach Strecker folgende Gleichung aufstellen:

$$\underbrace{C_5H_5N_5O}_{\text{Guanin}} + H_2O + 3\,O = \underbrace{C_3H_2N_2O_3}_{\text{Parabansäure.}} + CH_5N_3 + CO_2$$

A. W. Hofmann [1]) hat zwei, einander nahe verwandte, Synthesen des Guanidins kennen gelehrt; dasselbe entsteht durch die Einwirkung von Ammoniak auf Chlorpikrin, sowie auf den Orthokohlensäureäther Basset's. Die Reactionen werden leicht durch die folgenden Gleichungen verständlich:

$$CCl_3(NO_2) + 3\,NH_3 = CH_5N_3HCl + 2\,HCl + NOOH$$
$$C(OC_2H_5)_4 + 3\,NH_3 = CH_5N_3 + 4\,C_2H_5OH.$$

Chlorpikrin wird von wässrigem Ammoniak erst gegen 160° angegriffen; bei dieser hohen Temperatur wird jedoch das gleichzeitig entstehende salpetrigsaure Ammon unter Entwicklung von Stickstoff in dem Maasse zersetzt, dass alle Röhren gesprengt werden. Alkoholisches Ammoniak wirkt dagegen schon gegen 100° ein. Man erhitzt am zweckmässigsten die Lösung in einem Autoclaven mehrere Stunden lang; es ist rathsam, denselben einmal zu öffnen, um etwa frei gewordenen Stickstoff entweichen zu lassen. Nach dem Eindampfen des Inhalts wird der Rückstand, welcher aus salzsaurem Guanidin, Salmiak, salpetrigsaurem und wenig kohlensaurem Ammoniak besteht, mit absolutem Alkohol erschöpft, die Lösung wiederum eingedunstet, und der Rückstand ebenso behandelt. Aus dem in Lösung gegangenen salzsauren Guanidin lässt sich die freie Base am besten durch Digeriren mit Silberoxyd gewinnen. — Entspricht bei Anwendung von Chlorpikrin die Ausbeute auch keineswegs der theoretisch geforderten, so ist sie doch ergiebiger, als bei der Behandlung von Orthokohlensäureäther mit wässerigem Ammoniak. Die Zersetzung vollzieht sich bei etwa 150°. Nicht unwahrscheinlich ist, dass sich hierbei zuerst ein Körper von der Formel: $C(NH_2)_4$ bildet, welcher unter Abspaltung eines Moleculs Ammoniak in Guanidin übergeht. — Die nahe liegende Vermuthung, dass Vierfachchlorkohlenstoff, CCl_4 beim Erhitzen mit Ammoniak Guanidin liefern werde, ist durch den Versuch nicht bestätigt worden. — Kleine Mengen der Base entstehen nach Bouchardat [2]) durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Ammoniak; die Hauptproducte sind Salmiak und Harnstoff.

Die Halogenverbindungen des Cyans liefern beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak die entsprechenden Guanidinsalze. Leitet man

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 139, 111. [2]) Jahresber. d. Chem. 1869, 643.

Digitized by Google

Chlorcyan, CNCl, in alkoholisches Ammoniak und erhitzt dann die Lösung mit dem ausgeschiedenen Salmiak auf 100°, so entstehen nach Erlenmeyer [1]), erhebliche Mengen salzsauren Guanidins wohl nach folgender Gleichung, bei welcher die vorhergehende Bildung von Cyanamid vorausgesetzt ist:

$$\left.\begin{matrix}CN\\H_2\end{matrix}\right\} N + H_4NCl = CH_5N_3HCl.$$

In der That hat Volhard in entsprechender Weise durch Eintragen von Rhodanammonium in geschmolzenes Cyanamid bei 100° Rhodanguanidin gewonnen:

$$\left.\begin{matrix}CN\\H_2\end{matrix}\right\} N + CNSNH_4 = CH_5N_3CNSH.$$

Erhitzt man Jodcyan, CNJ, mit dem dreifachen Volum gesättigten alkoholischen Ammoniaks auf 100°, so erhält man nach Bannow [2]), nachdem Jodammonium abfiltrirt, und die Lösung eingedampft ist, beinahe die theoretische Menge jodwasserstoffsauren Guanidins. Die Reaction entspricht vollkommen der obigen. Nach Ossikowsky muss man länger erhitzen, auch ist die Einwirkung nicht so glatt. Man führt am zweckmässigsten das jodwasserstoffsaure Salz durch Kochen mit überschüssigem, frisch gefälltem Bleioxydhydrat und Neutralisiren des Filtrats mit Schwefelsäure in das schwefelsaure Guanidin über, welches besser krystallisirt.

Wird Biuret (S. 531) im Salzsäurestrom [3]) auf 160° bis 170° erhitzt, so entsteht neben Cyanursäure in kleinen Mengen Guanidin unter Abspaltung von Kohlensäure:

$$\left.\begin{matrix}(CONH_2)_2\\H\end{matrix}\right\} N = CO_2 + CH_5N_3.$$

Endlich sei erwähnt, dass Guanidin durch Behandeln des mit Kreatin isomeren durch Vereinigung von Cyanamid mit Alanin erhaltenen Products (s. weiter unten) mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd [4]) entsteht. Die Reaction, welche in einer Oxydation besteht, kann durch die folgende Gleichung erläutert werden:

$$C_4H_9N_3O_2 + 6\,O = 3\,CO_2 + 2\,H_2O + CH_5N_3.$$

Aus Kreatin bildet sich unter gleichen Bedingungen Methylguanidin (s. weiter unten S. 561).

Nach Steiner [5]) bildet sich Guanidin, neben Harnstoff und zwei complicirt zusammengesetzten Nitrokörpern, bei der Einwirkung von Ammoniak auf Knallquecksilber unter Ausscheidung von Quecksilber und Quecksilberoxyd.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 146, 253. [2]) Berl. chem. Ges. 4, 161. [3]) Finkh, Ann. Chem. Pharm. 124, 332. [4]) Baumann, Berl. chem. Ges. 6, 1372. [5]) Berl. chem. Ges. 8, 520.

Digitized by Google

Salze des Guanidins. Das Guanidin ist eine starke einsäurige Base. Mit dieser Eigenschaft ist die oben aufgestellte rationelle Formel

$$\left.\begin{matrix} C(NH)''NH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N,$$

nach welcher dasselbe von einem Molecül Ammoniak abgeleitet wird, wohl im Einklang.

Zur Darstellung der Salze geht man am besten von dem rhodanwasserstoffsauren Guanidin (s. oben) aus, indem man dasselbe in das kohlensaure Salz überführt, aus welchem die übrigen Salze bequem gewonnen werden können. Zu diesem Zweck löst man 100 Thle. jener Verbindung in möglichst wenig heissem Wasser und versetzt mit einer concentrirten Lösung von 58 Thln. reinen kohlensauren Kalis. Nach starkem Einengen der Mischung (zuletzt im Wasserbade) fügt man 200 Thle. Weingeist hinzu, und erhält einige Zeit im Sieden. Rhodankalium geht in Lösung, kohlensaures Guanidin bleibt zurück und wird mit Alkohol sorgfältig ausgewaschen. Dasselbe wird nach dem Umkrystallisiren aus Wasser in Quadratoctaëdern erhalten; es enthält kein Wasser, besitzt also die Zusammensetzung: $CO O_2 (CH_6 N_3)_2$. Beim Erhitzen auf 125° zersetzt es sich unter Entwickelung von Kohlensäure, Wasserdämpfen, kohlensaurem Ammoniak und Bildung eines schwer flüchtigen Sublimats und hinterlässt einen gelben, mellonartigen Rückstand.

Salzsaures Guanidin, $CH_5 N_3 HCl$, krystallisirt regulär und bildet dem Salmiak ähnliche Verästelungen. Seine Verbindung mit Platinchlorid, $[CH_5 N_3 HCl]_2 . PtCl_4$, wird aus Wasser in orangegelben Nadeln oder Prismen erhalten, welche, obwohl wasserfrei, an der Luft blind werden. Das salzsaure Guanidin-Goldchlorid, $CH_5 N_3 HCl . AuCl_3$, bildet prachtvolle tief gelbe Nadeln.

Das schwefelsaure Guanidin, $(CH_5 N_3)_2 SO_2 (OH)_2$, krystallisirt gut; es ist in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol unlöslich.

Das salpetersaure Guanidin, $CH_5 N_3 NO_2 OH$, welches auch durch Umsetzen des Rhodanguanidins mit salpetersaurem Kali oder Ammoniak dargestellt werden kann, bildet zarte weisse Krystallschuppen, welche unter dem Mikroskop als abgestumpfte Tetraëder erscheinen und in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind. Durch Erhitzen mit salpetersaurem Silber entsteht die in Nadeln krystallisirende Doppelverbindung: $CH_5 N_3 . AgONO_2$.

Das saure oxalsaure Guanidin, $CH_5 N_3 . \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + H_2O$, bildet farblose, in Wasser schwer lösliche Krystalle. — Das saure chromsaure Salz krystallisirt in glänzenden, dunkel orangefarbigen Prismen.

Das rhodanwasserstoffsaure Guanidin, $CH_5 N_3 CNSH$, dessen Darstellung oben beschrieben ist, bildet breite, stark glänzende,

Digitized by Google

dünne Krystallblätter, welche sich fettig anfühlen. Sie sind leicht in Wasser und Alkohol löslich, schmelzen bei 118°, können, ohne zersetzt zu werden, auf 150° erhitzt werden. Kalte Natronlauge wirkt kaum auf das Salz ein, während Kalilauge dasselbe unter Ammoniakentwickelung zersetzt, zunächst nach der Gleichung:

$$CH_5N_3CNSH + KHO = H_3N + CNSK + \underbrace{CON_2H_4}_{\text{Harnstoff.}}$$

Ueberhaupt verhalten sich die Guanidinsalze analog, wenn sie mit Basen gekocht werden. Durch Erwärmen mit Barytwasser ist direct Harnstoff gewonnen worden; gewöhnlich wird er sofort weiter in Ammoniak und Kohlensäure zersetzt [1]).

Interessant ist das Verhalten einiger Salze des Guanidins mit organischen Säuren beim Erhitzen; es bilden sich unter Austritt von Ammoniak und Kohlensäure die von Nencki [2]) entdeckten und näher untersuchten sogenannten Guanamine.

Das einfachst zusammengesetzte Guanamin ist das durch Erhitzen des ameisensauren Guanidins auf 200° entstehende Formoguanamin [3]) (zuerst „Guanamin“ genannt), $C_3H_5N_5$, dessen Bildung durch folgende Gleichung erläutert wird:

$$3\,(CH_5N_3HCOOH) = C_3H_5N_5 + 2\,HCOONH_4 + 2\,NH_3 + CO_2.$$

Das zuerst entstandene ameisensaure Ammoniak zerfällt in Kohlenoxyd, Wasser und Ammoniak. Beim Behandeln der Schmelze mit wenig kaltem Wasser bleibt das Guanamin als gelblich-weisse Masse zurück; aus seinen Salzen wird es durch Kalilauge in rhombischen Nadeln abgeschieden. Dasselbe ist in heissem Wasser leicht mit schwach alkalischer Reaction löslich; als einsäurige Base bildet es gut krystallisirende Salze, von denen das saure oxalsaure durch Unlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet ist.

Acetoguanamin [4]) (auch Methylenguanamin genannt), dem Guanamin homolog, $C_4H_7N_5 = (CH_2)C_3H_5N_5$, wird durch $^1/_4$ stündiges Erhitzen des essigsauren Guanidins auf 230° erhalten, und zwar entsteht das essigsaure Salz der Base neben essigsaurem Ammon, Kohlensäure und Ammoniak nach der Gleichung:

$$3\,(CH_5N_3C_2H_4O_2) = C_4H_7N_5C_2H_4O_2 + CH_3COONH_4 + 3\,NH_3 + CO_2.$$

Aus der heissen wässerigen Lösung der Schmelze fällt Kalilauge das Acetoguanamin, welches in kaltem Wasser schwer löslich ist; aus heissem krystallisirt es in perlmutterglänzenden Blättchen. Als einsäurige Base bildet dasselbe schön krystallisirende Salze.

---

1) Vergl. Berl. chem. Ges. 5, 668 und 6, 1376. 2) Daselbst 7, 775, 1584 u. 9, 228 ff. über Constitution dieser Verbindungen, daselbst S. 244. 3) Daselbst 7, 1584. 4) Daselbst, 7, 775; 9, 232.

Digitized by Google

Das Acetoguanamin erleidet beim Behandeln mit concentrirter Kalilauge, sowie mit starker Schwefelsäure interessante Umwandlungen; mit ersterer digerirt, geht es unter Aufnahme von Wasser und Austritt eines Molecüls Ammoniak in eine Verbindung, das Guanid, über, welches sowohl schwach basische, wie saure Eigenschaften besitzt:

$$C_4H_7N_5 + H_2O = H_3N + \underbrace{C_4H_6N_4O}_{\text{Guanid.}}$$

Wird das Acetoguanamin mit concentrirter Schwefelsäure auf 180° erhitzt, so bildet sich eine neue Verbindung, das Guanamid, nach folgender Gleichung:

$$C_4H_7N_5 + 2H_2O = 2NH_3 + \underbrace{C_4H_5N_3O_2}_{\text{Guanamid.}}$$

Das Guanamid ist eine einsäurige Base; durch Einwirkung von Salpetersäure geht dasselbe in Cyanursäure über:

$$C_4H_5N_3O_2 + 4O = H_2O + CO_2 + \underbrace{C_3H_3N_3O_3}_{\text{Cyanursäure.}}$$

Propylenguanamin[1]), $C_6H_{11}N_5 = (C_3H_6)C_3H_5N_5$, entsteht, wie seine niederen Homologen, durch Erhitzen von (normal-) buttersaurem Guanidin auf 220 bis 230° neben buttersaurem Ammoniak, Kohlensäure und Ammoniak. Die aus der heissen wässerigen Lösung der Schmelze durch Natronlauge gefällte Base krystallisirt in rectangulären Tafeln, ist in kaltem Wasser schwer löslich; sie wird aus ihren Salzen durch Ammoniak nicht gefällt.

Isopropylenguanamin[2]), von gleicher Zusammensetzung, entsteht beim Erhitzen des isobuttersauren Guanidins; es ist schwerer in Wasser löslich, als die isomere Verbindung, wird auch durch Ammoniak aus seinen Salzen gefällt. Beide sind einsäurige Basen.

Butylenguanamin[3]), $C_7H_{13}N_5 = (C_4H_8)C_3H_5N_5$, krystallisirt in glänzenden weissen rhombischen Nadeln vom Schmelzpunkt 172°, welche erst bei 127° erstarren; es wird durch Erhitzen des valeriansauren Guanidins, wie die anderen Guanamine, gewonnen. Endlich ist noch Amylenguanamin, $(C_5H_{10})C_3H_5N_5$, durch Erhitzen des capronsauren Guanidins dargestellt worden; es bildet quadratische, bei 178° schmelzende Pyramiden und ist eine einsäurige Base.

---

[1]) Berl. chem. Ges. 9, 228. [2]) Daselbst 9, 231. [3]) Bandrowski, Berl. chem. Ges. 9, 240.

Digitized by Google

Substitutionsproducte des Guanidins.

In neuerer Zeit sind zahlreiche Körper dieser Art, Guanidine, in welchen ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt sind, dargestellt worden; manche waren schon länger bekannt, ohne dass man die nahen Beziehungen zum Guanidin selbst aufgefunden hatte. Dies gilt von dem einfachsten Abkömmling, dem Methylguanidin.

Methylguanidin, $C_2H_7N_3 = C(NCH_3)\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.$.

Methyluramin (Dessaignes); Carbomethyltriamin (A. W. Hofmann).

Das Methylguanidin ist eine starke, einsäurige Base, ätzend und ammoniakalisch schmeckend; es treibt Ammoniak aus dessen Salzen in der Kälte aus, fällt Quecksilber-, Kupfer-, Blei-, Silber-, Thonerde- und Eisenlösungen. Die in den drei letzteren hervorgebrachten Niederschläge lösen sich im Ueberschuss der Base.

Das Methylguanidin ist zuerst in Verbindung mit Oxalsäure von Dessaignes[1]) durch Erhitzen einer wässrigen Kreatin- oder Kreatininlösung (über Kreatin etc. s. unten) mit Quecksilberoxyd gewonnen worden. Bei dieser Reaction entwickelt sich Kohlensäure, während gleichzeitig ein brenzlicher Geruch auftritt. Durch Zusatz von Kalkmilch wird die Base frei gemacht und nach dem Verdunsten des Filtrats im Vacuum als farbloser zerfliesslicher Rückstand erhalten.

Durch Behandeln mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure[2]) wird das Kreatin in gleicher Weise oxydirt; man erhält hierbei schwefelsaures Methylguanidin. Die Reaction wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\underbrace{C_4H_9N_3O_2}_{\text{Kreatin}} + 3\,O = H_2O + 2\,CO_2 + C_2H_7N_3.$$

Auch durch Erwärmen von Kreatinin mit übermangansaurem Kali[3]) auf 50^0 bis 60^0 entsteht oxalsaures Methylguanidin neben Oxalsäure:

$$\underbrace{2\,C_4H_7N_3O}_{\text{Kreatinin}} + 4\,H_2O + 4\,O = \begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + \begin{matrix}COOC_2H_8N_3\\COOC_2H_8N_3\end{matrix}$$

Entsprechend der Synthese des Guanidins aus Cyanamid und Chlor- oder Jodammonium (s. S. 557) hat Erlenmeyer[4]) das salzsaure Methylguanidin aus Cyanamid und salzsaurem Methylamin dargestellt. Die so erhaltene Base stimmt in ihren Eigenschaften wesentlich mit der aus

---

1) Ann. Chem. Pharm. 92, 407. 2) Daselbst 97, 340. 3) Neubauer, daselbst 119, 46. 4) Berl. chem. Ges. 3, 896.

Digitized by Google

Kreatin gewonnenen überein; nur das Platinchloriddoppelsalz scheint eine andere Krystallform zu besitzen.

Ganz analog ist die Entstehung eines wohl isomeren chlorwasserstoffsauren Methylguanidins aus Methylcyanamid und Chlorammonium [1]).

Mit Barytwasser oder Kalilauge erhitzt, zersetzt sich das Methylguanidin unter Entwickelung von Ammoniak und Methylamin, während gleichzeitig kohlensaures Salz entsteht. Wahrscheinlich ist das erste Product Harnstoff, welcher dann weiter zerlegt wird:

$$C_2H_7N_3 + H_2O = CO(NH_2)_2 + \left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\} N.$$

Durch Erhitzen von Methylguanidin mit Monochloressigsäure erhält man eine Chlorverbindung, welche nach dem Kochen mit Bleioxydhydrat eine zweisäurige Base, $C_4H_{11}N_3O_3$, von Huppert Glycolylmethylguanidin genannt, liefert.

Salze des Methylguanidins. Dieselben werden am besten aus dem oxalsauren Salz durch Umsetzen mit den entsprechenden Kalksalzen dargestellt. Das salzsaure, salpetersaure, schwefelsaure Methylguanidin krystallisiren und besitzen schwach alkalische Reaction. Das salzsaure Methylguanidin-Platinchlorid,

$$[C_2H_7N_3 . HCl]_2PtCl_4,$$

bildet, je nach der Darstellungsweise der Base verschieden gestaltete orangefarbene Krystalle. Das oxalsaure Methylguanidin,

$$\begin{matrix}COOC_2H_8N_3\\COOC_2H_8N_3\end{matrix} + 2H_2O,$$

krystallisirt in abgeplatteten durchsichtigen Prismen, welche bei 100° alles Wasser verlieren und undurchsichtig werden.

Guanidine, welche mehr, als ein Methylradical enthalten, sind bisher nicht dargestellt.

Triäthylguanidin (Carbotriäthyltriamin), $C(C_2H_5)_3H_2N_3 . H_2O$.

Das einfachste Substitutionsproduct, Aethylguanidin, ist bis jetzt nicht bekannt. Die Einwirkung von Jodäthyl auf Guanidin, welche dasselbe vielleicht liefern wird, ist noch nicht studirt worden. Basen von der Zusammensetzung des Triäthylguanidins sind auf verschiedenen Wegen erhalten worden; ob dieselben isomer oder identisch sind, ist noch nicht mit aller Schärfe bewiesen.

Die Reaction, bei welcher die Entstehung der Base zuerst beobachtet wurde, ist die Einwirkung von Natriumäthylat auf Cyansäureäthyläther [2]), bei welcher, wie schon S. 36 erwähnt, auch Triäthylamin entsteht.

---

[1]) Tawildarow, Berl. chem. Ges. 5, 477. [2]) A. W. Hofmann, Jahresber. d. Chem. 10, 383, 13, 239 und namentlich 14, 515.

Digitized by Google

Das Triäthylguanidin scheint sich dann zu bilden, wenn in Folge der sehr heftigen Reaction der Cyansäureäther in den polymeren Cyanursäureäther übergegangen ist. Zur Darstellung des Triäthylguanidins erhitzt man in einem Destillationsapparat vorsichtig ein Gemenge von Cyanursäureäthyläther und Natriumäthylat; Aethylen entweicht in Menge, und in der Vorlage condensirt sich eine stark alkalische Flüssigkeit, welche neben Alkohol, Aethylamin und einem intermediären Product, $C_8H_{17}O_2N_3$ (Triäthylbiuret s. S. 533), das Triäthylguanidin, als stark basisches Oel, enthält. Man stellt das gut krystallisirende jodwasserstoffsaure Salz am besten durch Sättigen des Oels mit Jodwasserstoff dar.

Die Bildung der Base muss im Sinne folgender Gleichung aufgefasst werden:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\(CO)_3\end{matrix}\right\}N_3 + 4\,NaOH = 2\,CO\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix} + [C(C_2H_5)_3H_2N_3 + H_2O].$$

Das freie Alkali entsteht durch Zersetzung des Natriumäthylats bei der hohen Temperatur.

A. W. Hofmann [1]) hat nach seinen, bei der Entschwefelung von Diphenylsulfoharnstoff in Gegenwart von Anilin (vergl. S. 547) gemachten, Erfahrungen in ganz entsprechender Weise durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Diäthylsulfoharnstoff und Aethylamin mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd ein Triäthylguanidin erhalten, welches mit dem aus Cyanursäureäther gewonnenen wahrscheinlich identisch ist. Nachdem vom entstandenen Schwefelquecksilber abfiltrirt ist, werden durch Eindunsten Alkohol und Aethylamin verjagt. Die zurückbleibende, stark alkalische Flüssigkeit erstarrt allmälig an der Luft durch Aufnahme von Kohlensäure. Die obige Reaction wird leicht verständlich durch die Gleichung:

$$CSN_2(C_2H_5)_2H_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = H_2S + C(C_2H_5)_3H_2N_3.$$

Nach dieser Reaction erhält das Triäthylguanidin die rationelle Formel:

$$C(NC_2H_5)(NHC_2H_5)_2.$$

Der Versuch, Diäthylsulfoharnstoff bei Gegenwart von Ammoniak zu entschwefeln, um Diäthylguanidin zu gewinnen, gelingt nicht.

Endlich hat A. W. Hofmann durch Einwirkung von Aethylamin auf Chlorpikrin [2]) ein triäthylirtes Guanidin dargestellt, jedoch nicht näher beschrieben.

Das aus Cyanursäureäther dargestellte Triäthylguanidin destillirt bei hoher Temperatur unter partieller Zersetzung und zwar zerfällt es dabei in Aethylamin und α-Diäthylharnstoff:

$$C(C_2H_5)_3H_2N_3\,.\,H_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + CO(NHC_2H_5)_2.$$

---

[1]) Berl. chem. Ges. 2, 600. [2]) Daselbst S. 602.

Digitized by Google

Dies Verhalten zeigt, dass das eine Molecül Wasser sehr fest mit dem Triäthylguanidin verbunden ist.

Von den Salzen der einsäurigen Base sind das jodwasserstoffsaure und die Doppelsalze des salzsauren mit Platinchlorid und Goldchlorid dargestellt, jedoch nicht näher beschrieben.

Die phenylhaltigen Abkömmlinge des Guanidins, deren Bildungsweise schon an verschiedenen Stellen erwähnt ist, sind ziemlich genau untersucht; einige derselben, z. B. das sogenannte Melanilin (Diphenylguanidin), sowie das Carbotriphenyltriamin, beide von A. W. Hofmann entdeckt, sind schon lange bekannt, aber erst in neuerer Zeit als Derivate des Guanidins angesprochen (zuerst von Hofmann, Berl. acad. Ber. 1866, 148.) Obgleich die Literatur der letzten Jahre sehr zahlreiche Arbeiten über die in Rede stehenden Verbindungen aufweist, so fehlt es doch nicht an Unklarheiten und Lücken, wie sich aus der Specialbeschreibung ergeben wird.

Ein Monophenylguanidin, zu dessen Darstellung es an Methoden gewiss nicht fehlen wird, ist bisher nicht beschrieben.

Diphenylguanidin, Melanilin.

Zusammensetzung: $C_{13}H_{13}N_3 = C(NH)''(NHC_6H_5)_2$.

Diese als Melanilin beschriebene Base, von A. W. Hofmann[1]) 1848 entdeckt, ist der zuerst bekannte Repräsentant von Guanidinabkömmlingen gewesen. Später hat Hofmann geglaubt, zwei dem Melanilin isomere Verbindungen dargestellt zu haben; jedoch ist das eine aus dem Diphenylsulfoharnstoff dargestellte Diphenylguanidin zweifelsohne identisch[2]) mit dem Melanilin, das zweite Product[3]), welches durch Erhitzen von salzsaurem Guanidin mit Anilin gewonnen wurde, ist als Diphenylharnstoff erkannt worden.

Das Diphenylguanidin krystallisirt aus Alkohol in langen weissen, bei 147° schmelzenden Nadeln, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in Alkohol, sowie in Aether ziemlich leicht löslich (1 Thl. löst sich in 10 bis 11 Thln. 90 proc. Alkohols). — Zur Darstellung[4]) des Diphenylguanidins leitet man trocknes und von Chlor befreites Chlorcyan in ebenfalls trocknes Anilin; unter Erwärmung verdickt sich dasselbe, und um das Product flüssig zu erhalten, muss von Zeit zu Zeit erwärmt werden. Das bräunliche Harz, welches resultirt, wird mit Wasser ausgekocht, und das gelöste salzsaure Diphenylguanidin mit Kalilauge zersetzt. Die freie Base, welche als weisser Niederschlag ausgefällt wird, kann nach dem Waschen mit kaltem Wasser aus Alkohol umkrystallisirt werden. Das salzsaure Diphenylguanidin bildet sich nach der Gleichung:

---

1) Ann. Chem. Pharm. 67, 129. 2) Weith und Schröder, Berl. chem. Ges. 7, 937. 3) A. W. Hofmann, daselbst 1, 147 u. 7, 950. 4) A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 67, 129.

Digitized by Google

$$2 \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + CNCl = C_{13}H_{13}N_3 . HCl.$$

Zweckmässig lässt sich das Diphenylguanidin aus dem Diphenylsulfoharnstoff (S. 546) darstellen [1]) und zwar durch Digeriren desselben mit alkoholischem Ammoniak und Bleioxyd; die Entschweflung erfolgt sehr leicht nach der Gleichung:

$$CS(NHC_6H_5)_2 + NH_3 + PbO = PbS + H_2O + C(NH)(NHC_6H_5)_2.$$

Das Diphenylguanidin bildet sich auch durch Behandeln des Monophenylsulfoharnstoffs mit Bleioxyd und Anilin in alkoholischer Lösung. Durch Erhitzen von Cyananilid (vergl. S. 212) mit salzsaurem Anilin entsteht dasselbe Diphenylguanidin in Verbindung mit Salzsäure:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CN \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl = C_{13}H_{13}N_3HCl.$$

Die Einwirkung des Chlorcyans auf Anilin (s. oben) ist ohne Zweifel auf die gleiche Reaction zurückzuführen, indem das im ersten Stadium entstandene Cyananilid sich sofort mit dem gleichzeitig gebildeten salzsauren Anilin vereinigt. Endlich sei erwähnt, dass Diphenylguanidin durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Anilin auf Knallquecksilber [2]) entsteht.

Das Diphenylguanidin geht durch mehrstündiges Erhitzen [3]) auf 170 bis 180° unter Verlust von Ammoniak und Anilin in ein, allmälig krystallinisch werdendes, Harz über, wahrscheinlich Tetraphenylmelamin, $C_3N_3 \left.\begin{matrix} (C_6H_5)_4 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_3$:

$$3\,C_{13}H_{13}N_3 = H_3N + 2 \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + C_{27}H_{22}N_6.$$

Wird Diphenylguanidin mit starker Salzsäure auf 250° erhitzt, so spaltet es sich unter Aufnahme von Wasser in Kohlensäure, Ammoniak und Anilin:

$$C_{13}H_{13}N_3 + 2\,H_2O = CO_2 + NH_3 + 2 \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Mit Schwefelkohlenstoff auf 100° erhitzt geht es in Sulfocarbanilid über, während gleichzeitig rhodanwasserstoffsaures Diphenylguanidin entsteht:

$$2\,C_{13}H_{13}N_3 + CS_2 = CS(NHC_6H_5)_2 + C_{13}H_{13}N_3(CNSH).$$

Die durch Einwirkung von Chlor, Brom und Cyan entstehenden Derivate sind unten beschrieben.

Die Salze des Diphenylguanidins, welches eine schwache einsäurige Base ist, sind meist krystallinisch, von äusserst bitterem

---

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 2, 687. [2]) Steiner, daselbst 7, 1246. [3]) A. W. Hofmann, daselbst 7, 1737.

Digitized by Google

Geschmack, in Wasser ziemlich löslich. Das salzsaure Diphenylguanidin, welches sehr schwierig krystallisirt, bildet mit Chlorgold ein Doppelsalz, $C_{13}H_{13}N_3HCl \cdot AuCl_3$, welches in goldglänzenden Nadeln anschiesst. Das salpetersaure, schwefelsaure und oxalsaure Diphenylguanidin krystallisiren leicht.

Derivate des Diphenylguanidins.

Dichlormelanilin[1], $C_{13}H_{11}Cl_2N_3 = C(NH)(NHC_6H_4Cl)_2$.

Die salzsaure Verbindung dieser Base bildet sich durch allmäligen Zusatz von Chlorwasser zu salzsaurem Diphenylguanidin, bis die eintretende Trübung nicht mehr verschwindet. Die Base selbst wird durch Ammoniak weiss gefällt und aus Alkohol in Krystallblättchen erhalten. — Das Dibrommelanilin[2], $C_{13}H_{11}Br_2N_3$, analog der Chlorverbindung dargestellt, bildet weisse Schuppen. — Salzsaures Dijodmelanilin, $C_{13}H_{11}J_2N_3HCl$, entsteht durch Einleiten von Chlorcyan in Parajodanilin (S. 149); die durch Kali ausgefällte Base ist amorph. — Salzsaures Dinitromelanilin, $C_{13}H_{11}(NO_2)_2N_3HCl$, bildet sich entsprechend durch Einwirkung von Chlorcyan auf in Aether gelöstes Metanitranilin (S. 154); aus der wässerigen Lösung des Rückstandes fällt Ammoniak die Base schwefelgelb; sie wird aus siedendem Alkohol als goldglänzende Krystallmasse gewonnen.

Dicyanmelanilin[3], $C_{13}H_{13}N_3(CN)_2$, scheidet sich in gelblichen seideglänzenden Nadeln aus einer mit Cyangas behandelten alkoholischen Lösung des Diphenylguanidins aus; es ist eine schwache, sehr unbeständige Base. Mit Säuren, z. B. Salzsäure, erleidet dasselbe schnell eine Umwandlung, indem sich Melanoximid, $C_{15}H_{11}N_3O_2$, bildet nach der Gleichung:

$$C_{13}H_{13}N_3(CN)_2 + 2\,H_2O + 2\,HCl = C_{15}H_{11}N_3O_2 + 2\,NH_4Cl.$$

Durch Kochen des Melanoximids mit alkoholischer Salzsäure entsteht Diphenylparabansäure.

Mononitrodiphenylguanidin, $CH_3(C_6H_4NO_2)C_6H_5N_3$, bildet sich durch Entschwefelung einer alkoholisch ammoniakalischen Lösung des S. 548 beschriebenen Paranitrophenylphenylsulfoharnstoffs; es wird in gelben, bei 132° schmelzenden Krystallen gewonnen.

---

[1] A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 67, 146. [2] Hofmann, daselbst S. 148. [3] Hofmann, daselbst S. 160 u. 74, 1.

Digitized by Google

Triphenylguanidin, $C_{19}H_{17}N_3 = CH_2(C_6H_5)_3N_3$.

Als isomere Triphenylguanidine hat man drei Verbindungen zu betrachten: das schon länger bekannte, von A. W. Hofmann 1858 entdeckte Carbotriphenyltriamin, das α- und das β-Triphenylguanidin. Die Bildungs- und Zersetzungsweisen derselben haben ihre Constitution einigermaassen aufgeklärt.

Carbotriphenyltriamin, von Hofmann[1]) zuerst dargestellt, von Weith[2]) neuerdings untersucht, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, vierseitigen Tafeln, ist in Wasser fast gar nicht, in kaltem Alkohol und Aether schwer löslich. Zu seiner Darstellung wird Vierfach-Chlorkohlenstoff, CCl_4, mit dem dreifachen Volum Anilin 30 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 170 bis 180° erhitzt; der dunkle Röhreninhalt, welcher neben salzsaurem Carbotriphenyltriamin einen Farbstoff enthält, wird mit Wasser ausgezogen, die Lösung durch Kalilauge gefällt, und der, viel Anilin einschliessende, ölige Niederschlag längere Zeit mit Wasser gekocht. Die schliesslich erstarrte Lösung reinigt man durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol. Die Bildung des salzsauren Carbotriphenyltriamins erfolgt nach der Gleichung:

$$CCl_4 + 3 \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = C_{19}H_{17}N_3 . HCl + 3\,HCl.$$

Die freie Base ist einsäurig; ihre noch wenig untersuchten Salze krystallisiren gut; das salzsaure bildet glänzende Tafeln und ist mit neutraler Reaction in Wasser ziemlich schwer, leichter in Salzsäure löslich. Durch Erhitzen des Carbotriphenyltriamins mit concentrirter Salzsäure auf 195° zerfällt es glatt in Kohlensäure und Anilin:

$$C_{19}H_{17}N_3 + 2\,H_2O = CO_2 + 3 \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Ebenso wirkt Kalihydrat bei 250°. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt die Bildung von Sulfanilsäure aus dem primär entstandenen Anilin. Dies Verhalten stimmt genau mit dem des isomeren α-Triphenylguanidins überein; man darf daraus schliessen, dass die drei Phenylradicale gleichartig auf die drei Stickstoffatome vertheilt sind.

α-Triphenylguanidin, $C(NC_6H_5)''(NHC_6H_5)_2$, krystallisirt aus Alkohol in langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 141° (Hofmann), 143° (Weith); es ist in Wasser nicht löslich. Bei seiner Darstellung geht man am zweckmässigsten von dem Diphenylsulfoharnstoff (S. 546) aus, welcher bei Gegenwart von Anilin leicht unter Bildung des α-Triphenylguanidins entschwefelt wird im Sinne der Gleichung:

---

[1]) Jahresber. d. Chem. 1858. 351. [2]) Berl. chem. Ges. 10, 358.

Digitized by Google

$$CS(NHC_6H_5)_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N = C(NC_6H_5)''(NHC_6H_5)_2 + H_2S.$$

Am einfachsten verfährt man so, dass Diphenylsulfoharnstoff mit einem Ueberschuss von Anilin erhitzt wird [1]); nach Beendigung der Schwefelwasserstoffentwicklung wird die krystallinische Masse aus Alkohol umkrystallisirt. Ein Zusatz von Bleioxyd beschleunigt die Reaction. — Auch durch alkoholische Jodlösung [2]) wird eine heisse alkoholische Lösung des Diphenylsulfoharnstoffs sofort unter Abscheidung von Schwefel zersetzt derart, dass sich ausser dem jodwasserstoffsauren Salz der Base Phenylsenföl bildet:

$$2\,CS(NHC_6H_5)_2 + J_2 = C_{19}H_{17}N_3\,.\,HJ + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\CS\end{matrix}\right\} N + HJ.$$

α-Triphenylguanidin entsteht aus dem Sulfocarbanilid schon durch Erhitzen auf 160° (neben Anilin und Phenylsenföl; vergl. S. 547).

Das durch geeignete Entschwefelung (S. 547) aus dem Diphenylsulfoharnstoff entstehende Carbodiphenylimid, $C(NC_6H_5)''_2$ (isomer mit Diphenylcyanamid S. 213), vereinigt sich direct mit Anilin [3]) zu α-Triphenylguanidin:

$$C(NC_6H_5)''_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N = C(NC_6H_5)''(NHC_6H_5)_2.$$

Statt des Diphenylsulfoharnstoffs kann man sich zur Gewinnung des α-Triphenylguanidins auch des α-Diphenylharnstoffs [4]) (S. 521) bedienen; durch Erhitzen gleicher Molecüle desselben und von Anilin mit $^1/_3$ Mol. Dreifach-Chlorphosphor erhält man eine gute Ausbeute an der salzsauren Verbindung der Base:

$$3\,CO(NHC_6H_5)_2 + 3 \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N + PCl_3 = C_{19}H_{17}N_3\,.\,HCl + HPO(OH)_2 + 2\,HCl.$$

Salzsaures α-Triphenylguanidin wird auf gleiche Weise gebildet durch Einleiten von mit Dreifach-Chlorphosphordampf beladener Kohlensäure in erhitztes Anilin. Man kann sich denken, dass der Dreifach-Chlorphosphor wasserentziehend wirkt; das aus dem Diphenylharnstoff zuerst entstehende Carbodiphenylimid vereinigt sich dann mit dem überschüssigen Anilin in der oben angegebenen Weise.

Das α-Triphenylguanidin verhält sich, wie S. 567 erwähnt, gegen Säuren, sowie Alkalien beim starken Erhitzen genau wie das isomere Carbotriphenyltriamin. Nach den Entstehungsweisen des ersteren kommt diesem unbedingt die Formel:

$$C(NC_6H_5)''(NHC_6H_5)_2$$

zu. — Das α-Triphenylguanidin zerfällt, auf 200° erhitzt, glatt in

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 2, 457. [2]) Hofmann, daselbst S. 453. [3]) Weith, Berl. chem. Ges. 6, 1398. [4]) Merz u. Weith daselbst 2, 621.

Digitized by Google

Anilin und Carbodiphenylimid, also in seine beiden Componenten (s. vor. S.); die Producte der trocknen Destillation des Carbotriphenyltriamins sind weit complicirtere (Anilin, Blausäure, Ammoniak und Benzonitril). — Mit Schwefelkohlenstoff auf 160° erhitzt, geht α-Triphenylguanidin glatt in Phenylsenföl und Sulfocarbanilid über:

$$C(NC_6H_5)''(NHC_6H_5)_2 + CS_2 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\CS\end{matrix}\right\}N + CS(NHC_6H_5)_2.$$

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff bei 170° wird ebenfalls Sulfocarbanilid neben Anilin gebildet. — Cyangas[1]) wird von einer alkoholischen Lösung des α-Triphenylguanidins reichlich absorbirt unter Bildung von Cyantriphenylguanidin, $C_{19}H_{17}N_3(CN)_2$, welches durch Säuren leicht unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt wird.

Das α-Triphenylguanidin bildet als einsäurige Base gut krystallisirende Salze; das chlorwasserstoffsaure, $C_{19}H_{17}N_3HCl + H_2O$, wird in keilförmigen, grossen Krystallen erhalten; es löst sich in Wasser mit alkalischer Reaction.

Paratrichlorphenylguanidin[2]), $CH_2(C_6H_4Cl)_3N_3$, krystallisirt in langen Nadeln (Schmelzpunkt 120°), welche in Wasser unlöslich sind; es bildet schön krystallisirende Salze. Das jodwasserstoffsaure wird erhalten durch Einwirkung von Jod auf die alkoholische Lösung von Paradichlorphenylsulfoharnstoff (S. 548) neben Parachlorphenylsenföl. — Durch Einwirkung von Säureanhydriden[3]) auf α-Triphenylguanidin entstehen Abkömmlinge desselben mit Säureradicalen, z. B. Diacetyltriphenylguanidin, $C(CH_3CO)_2(C_6H_5)_3N_3$, welches glänzende, bei 131° schmelzende Krystalle bildet.

β-Triphenylguanidin[4]), die dritte isomere Verbindung, welcher nach Bildungs- und Zersetzungsweisen die rationelle Formel:

$$C(NH)''\left\{\begin{matrix}NHC_6H_5\\N(C_6H_5)_2\end{matrix}\right.$$

zukommt, krystallisirt aus Alkohol in grossen, bei 131° schmelzenden Tafeln; es ist in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich. — Zu seiner Darstellung wird Phenylcyanamid (S. 212) mit überschüssigem salzsauren Diphenylamin (S. 190) zwei Stunden lang auf 110° erhitzt, das Product sodann mit Wasser ausgekocht, und aus der Lösung das β-Triphenylguanidin als anfänglich klebrige Masse durch Natronlauge ausgefällt.

Die Bildung der salzsauren Verbindung erklärt sich durch die Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\CN\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}NCl = C(NH)\left\{\begin{matrix}N(C_6H_5)_2\\NHC_6H_5\end{matrix}\right. . HCl.$$

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 3, 764. [2]) Beilstein u. Kurbatow, daselbst 7, 1491. [3]) Creath, daselbst 8, 383. [4]) Weith u. Schröder, daselbst 8, 294.

Die Umwandlungen, welche das β-Triphenylguanidin durch starke Säuren resp. Alkalien erleidet, stehen im Einklange mit der oben aufgestellten Formel. Concentrirte Salzsäure oder Kalihydrat bewirken bei 260° den Zerfall der Verbindung in Kohlensäure, Diphenylamin, Anilin und Ammoniak:

$$C(NH)''\begin{cases}N(C_6H_5)_2\\NHC_6H_5\end{cases} + 2\,H_2O = CO_2 + \left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + H_3N.$$

Durch Erhitzen des β-Triphenylguanidins mit Schwefelkohlenstoff auf 150° entstehen neben dem rhodanwasserstoffsauren Salz des ersteren Phenylsenföl und Diphenylamin.

Als einsäurige Base bildet das β-Triphenylguanidin schön krystallisirende Salze. Das chlorwasserstoffsaure, $C_{19}H_{17}N_3 . HCl + H_2O$, krystallisirt in dicken Tafeln oder Prismen und ist in Wasser löslicher, als das Salz des α-Triphenylguanidins.

Diphenyläthylguanidin[1]), $C_{15}H_{17}N_3 = C(NC_6H_5)''\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_2H_5\end{cases}$, wird als pflasterartige, allmälig krystallinisch werdende Masse aus seiner salzsauren Lösung durch Natronlauge gefällt; es entsteht durch directe Vereinigung von Carbäthylphenylimid[2]), $C\begin{cases}NC_6H_5\\NC_2H_5\end{cases}$, mit Anilin:

$$C\begin{cases}(NC_6H_5)''\\(NC_2H_5)''\end{cases} + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = C(NC_6H_5)''\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_2H_5\end{cases}.$$

Wird das Diphenyläthylguanidin mit Kalihydrat stark erhitzt, so zerfällt es unter Aufnahme der Elemente von 2 Mol. Wasser in Kohlensäure, Anilin und Aethylamin; diese Zersetzung spricht für die oben aufgestellte Formel.

Diphenyltolylguanidin[3]), $C_{20}H_{19}N_3 = C(NC_7H_7)''\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases}$, bildet sich in Verbindung mit Salzsäure durch Erhitzen von gleichen Molecülen Diphenylharnstoff und Paratoluidin mit $^1/_3$ Mol. Dreifach-Chlorphosphor (vergl. die analoge Darstellung von α-Triphenylguanidin S. 568).

Tetraphenylguanidin[4]), $C_{25}H_{21}N_3 = C(NH)\begin{cases}N(C_6H_5)_2\\N(C_6H_5)_2\end{cases}$, das einzige genauer untersuchte, vierfach substituirte Derivat des Guanidins, krystallisirt in wohl ausgebildeten, glänzenden Octaëdern vom Schmelzpunkt 130 bis 131°; es ist in Wasser gar nicht, in Alkohol und Aether ziemlich löslich. Zu seiner Darstellung leitet man in geschmolzenes Diphenylamin trocknes Chlorcyan; die Masse wird erst violett, dann blau;

---

[1]) Weith, Berl. chem. Ges. 8, 1531. [2]) Dasselbe wird durch Entschwefelung des Aethylphenylsulfoharnstoffs (S. 545) mittelst Bleioxyds in Benzollösung gewonnen. [3]) Merz u. Weith, Berl. chem. Ges. 2, 621. [4]) Weith, daselbst 7, 843.

Digitized by Google

aus ihrer salzsauren Lösung scheidet Natronlauge die freie Base amorph ab; sie wird am besten aus Ligroïn umkrystallisirt.

Die Zersetzung derselben mit Salzsäure bei 340°, sowie mit Kalihydrat bei 200° spricht für die oben gegebene Formel; denn durch beide Agentien findet Spaltung in Kohlensäure, Ammoniak und Diphenylamin statt im Sinne der Gleichung:

$$C(NH)[N(C_6H_5)_2]_2 + 2\,H_2O = CO_2 + NH_3 + 2\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Was die Entstehung der Base betrifft, so ist anzunehmen, dass sich zuerst durch Einwirkung des Chlorcyans Diphenylcyanamid (S. 213) bildet, welches sich mit dem Diphenylamin vereinigt:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\CN\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N = C(NH)\left\{\begin{matrix}N(C_6H_5)_2\\N(C_6H_5)_2\end{matrix}\right..$$

Die Salze des einsäurigen Tetraphenylguanidins sind meist schwer in Wasser löslich; das salzsaure, $C_{25}H_{21}N_3HCl + 5\,H_2O$, bildet leicht verwitternde, rhombische Tafeln; das salpetersaure,

$$C_{25}H_{21}N_3HONO_2,$$

krystallisirt in sehr schwer löslichen Nadeln.

Paraditolylguanidin [1]), wahrscheinlich identisch mit Metoluidin [2]).

Zusammensetzung: $C_{15}H_{17}N_3 = C(NH)''(NHC_7H_7)_2$.

Das Paraditolylguanidin krystallisirt in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 168°; es ist in Wasser unlöslich. Zu seiner Darstellung wird Paraditolylsulfoharnstoff mit Bleioxyd in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung behandelt (Hofmann):

$$CS(NHC_7H_7)_2 + PbO + H_3N = PbS + H_2O + C(NH)''(NHC_7H_7)_2.$$

Durch Einwirkung von Chlorcyan auf Paratoluidin bildet sich salzsaures Metoluidin, aus dessen wässeriger Lösung die freie Base durch Kalilauge gefällt wird. Salze derselben sind nicht näher beschrieben.

Paratritolylguanidin [3]), $C(NC_7H_7)(NHC_7H_7)_2$, durch Entschwefelung des Paraditolylsulfoharnstoffs (S. 549) mittelst Bleioxyds bei Gegenwart von Paratoluidin oder mittelst alkoholischer Jodlösung zu erhalten, überhaupt nach denselben Methoden, wie das α-Triphenylguanidin, dargestellt, bildet bei 123° schmelzende Nadeln.

Orthotritolylguanidin [4]), isomer mit der vorigen Verbindung, analog aus dem Orthoditolylsulfoharnstoff oder aus dem Orthoditolylharn-

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 7, 1739. [2]) Wilson, Ann. Chem. Pharm. 77, 218. [3]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 2, 459, s. ferner Merz u. Weith, Zeitschr. Chem. 1868, 513, 609. [4]) Girard, Berl. chem. Ges. 6, 445.

Digitized by Google

stoff (S. 524) durch Erhitzen mit Orthotoluidin und Phosphorchlorür dargestellt, bildet Aggregate von Nadeln, welche nahe über 100° schmelzen.

Dibenzylguanidin[1]), $C(NH)[NH(CH_2C_6H_5)]_2$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 100° schmelzenden Blättern, ist in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich; seine salzsaure Verbindung wird gewonnen durch Einleiten von Chlorcyan in trocknes Benzylamin oder Erhitzen von Benzylcyanamid (S. 278) in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Benzylamin:

$$\left.\begin{matrix} CH_2C_6H_5 \\ CN \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} (CH_2C_6H_5) \\ H_3 \end{matrix}\right\} NCl = C(NH)(NHC_7H_7)_2HCl.$$

Die Salze des Dibenzylguanidins sind in Wasser schwer löslich und krystallisiren gut.

Dixylylguanidin[2]) (Mexylidin), $C(NH)(NHC_8H_9)_2$, bildet feine, bei 156 bis 158° schmelzende Nadeln, welche in Wasser unlöslich sind; es wird gewonnen durch Entschwefelung von Dixylylsulfoharnstoff (S. 549) in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit Bleioxyd. — Die Salze der einsäurigen Base krystallisiren nicht gut.

Dinaphtylguanidin[3]) (Menaphtylamin[4]), $C(NH)(NHC_{10}H_7)_2$, krystallisirt in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 200°; es ist in Wasser fast nicht, in Alkohol leicht, in Aether schwerer löslich. Zu seiner Darstellung wird Chlorcyan in geschmolzenes α-Naphtylamin geleitet, und die sich verdickende Masse durch Erwärmen geschmolzen erhalten. Aus der heissen wässerigen Lösung derselben fällt Kalilauge die Base, welche nach dem Waschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisirt wird. — Mit Cyangas in alkoholischer Lösung behandelt, erleidet das Dinaphtylguanidin eine analoge Umwandlung, wie Diphenylguanidin (s. dieses); es bildet sich Cyandinaphtylguanidin, welches sich in dunkelgelben Krystallen abscheidet.

Naphtyldiphenylguanidin[5]), $C(NC_{10}H_7)(NHC_6H_5)_2$, durch Entschwefelung einer alkoholischen Lösung von Diphenylsulfoharnstoff und α-Naphtylamin mit Bleioxyd entstehend, bildet Krystalle vom Schmelzpunkt 155°.

---

[1]) Strakosch, Berl. chem. Ges. 5, 695. [2]) A. W. Hofmann, daselbst 9, 1295 und Genz, daselbst 2, 687 u. 3, 227. [3]) Perkin, Ann. Chem. Pharm. 98, 236. [4]) In neuerer Zeit ist diese Bezeichnung der Base, $\left.\begin{matrix} C_{11}H_9 \\ H_2 \end{matrix}\right\}$ N, von Hofmann gegeben worden, s. Berl. chem. Ges. 1, 100. [5]) Tiemann, Berl. chem. Ges. 3, 7.

Digitized by Google

Glycocyamin, Kreatin und verwandte Verbindungen.

Im Anschluss an das Guanidin und seine Derivate sollen das von Strecker entdeckte Glycocyamin, sowie das schon länger bekannte Kreatin und verwandte Verbindungen abgehandelt werden, welche nach ihren Reactionen als Guanidinabkömmlinge betrachtet werden können [1]). Während das Kreatin, sowie das aus diesem entstehende Kreatinin Producte des thierischen Stoffwechsels sind, konnten die homologen Verbindungen derselben bisher nur auf künstlichem Wege gewonnen werden.

Glycocyamin [2]), $C_3H_7N_3O_2 = C(NH)\begin{cases} NH_2 \\ NHCH_2COOH \end{cases}$.

Nach dieser Constitutionsformel [3]) ist Glycocyamin Guanidin, in welchem ein Atom Wasserstoff durch das Radical $(CH_2COOH)'$ (= Essigsäure — 1 Atom Wasserstoff) ersetzt ist [4]).

Nach einer anderen Auffassung [5]), welche, obwohl mit einigen Reactionen im Einklang, sich dennoch nicht stichhaltig erwiesen hat, ist Glycocyamin ein Harnstoffderivat und zwar Amidoacetylharnstoff, d. i. Harnstoff mit dem Radical des Glycocolls: $\left.\begin{matrix} CONH_2 \\ (CH_2NH_2CO) \\ H \end{matrix}\right\} N$.

Das Glycocyamin bildet farblose, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol fast nicht lösliche Krystalle; es entsteht durch directe Vereinigung von Glycocoll mit Cyanamid:

$$CH_2NH_2COOH + \left.\begin{matrix} CN \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = C_3H_7O_2N_3.$$

Man erhält die Verbindung durch Stehenlassen von wässerigem Glycocoll mit Cyanamid.

Das Glycocyamin besitzt, wenn auch nur schwach, doch deutlich basische Eigenschaften; durch Behandeln mit trockner Salzsäure entsteht das Salz: $C_3H_7O_2N_3HCl$, welches rhombische Säulen bildet und sich mit Platinchlorid zu einem Doppelsalz, $(C_3H_7O_2N_3HCl)_2 . PtCl_4 + 3 H_2O$, vereinigt. — Das Glycocyamin zeigt jedoch auch den Charakter einer

---

[1]) Erörterungen über die Constitution dieser Verbindungen siehe am Schluss dieses Abschnitts S. 582. [2]) Strecker, Jahresber. d. Chem. 1861, 530. [3]) Vergl. Erlenmeyer, Ann. Chem. Pharm. **146**, 258. [4]) Man könnte ebenso Glycocyamin von der Amidoessigsäure ableiten, in welcher ein Atom Wasserstoff durch das dem Guanidin eigenthümliche Radical $[C(NH)NH_2]'$ substituirt ist: $CH_2NH(CNHNH_2)COOH$. [5]) Kolbe, Journ. pr. Ch. [2] **1**, 303.

Digitized by Google

schwachen Säure, da es ein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom enthält; es zeigt also ein der Amidoessigsäure analoges Verhalten. Das Kupfersalz, $(C_3H_6O_2N_3)_2Cu$, wird als blauer Niederschlag durch Erwärmen von Glycocyaminlösung mit essigsaurem Kupfer gewonnen.

Glycocyamidin[1]), $C_3H_5ON_3$, enthält nach seiner Zusammensetzung die Elemente eines Molecüls Wasser weniger, als Glycocyamin. Ist das letztere Guanidinessigsäure, so muss das Glycocyamidin als Guanidin aufgefasst werden, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch das zweiwerthige Säureradical, $(CH_2CO)''$, ersetzt sind, als Glycolylguanidin: $C(NH)(NH)_2(CH_2CO)$. — Nach Kolbe's[2]) Ansicht ist das Glycocyamidin Cyanamid, in dem ein Wasserstoffatom durch das Radical der Amidoessigsäure substituirt ist: $\left.\begin{matrix}CN\\ CH_2NH_2CO\\ H\end{matrix}\right\}N$.

Das Glycocyamidin entsteht direct aus dem Glycocyamin durch Verlust der Elemente eines Molecüls Wasser; es wird am zweckmässigsten durch Erhitzen des salzsauren Glycocyamins auf 160° dargestellt. Die wässerige Lösung des Products enthält das salzsaure Glycocyamidin, aus welchem durch Kochen mit Bleioxydhydrat die freie Base gewonnen wird; sie bildet Blättchen, welche leicht mit alkalischer Reaction in Wasser löslich sind.

Das Glycocyamidin ist eine stärkere Base, als Glycocyamin. Das Platinchloriddoppelsalz, $(C_3H_5ON_3HCl)_2 . PtCl_4 + 2H_2O$, krystallisirt in Nadeln. — Mit Zinkchlorid bildet Glycocyamidin, ähnlich dem Kreatinin, eine schwerlösliche, in Nadeln krystallisirende Verbindung:

$$(C_3H_5ON_3)_2 . ZnCl_2.$$

Kreatin, $C_4H_9O_2N_3$.

Dasselbe ist methylirtes Glycocyamin und kann daher als Methylguanidinessigsäure, $C(NH)\left\{\begin{matrix}NH_2\\ N(CH_3)CH_2COOH\end{matrix}\right.$, aufgefasst werden.

Das, zuerst von Chevreul[3]) in der Fleischbrühe aufgefundene, Kreatin krystallisirt aus Wasser mit einem Molecül Wasser und bildet stark glänzende, monokline Krystalle, welche gegen 100° unter Wasserverlust undurchsichtig werden; es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich (1 Thl. erfordert 75 Thle.), in kaltem Alkohol fast unlöslich; seine Lösungen reagiren neutral.

Die beste Quelle zur Darstellung des Kreatins[4]) ist mageres Fleisch; am reichsten ist das des Huhns und der Fische. Der Gehalt an Kreatin beträgt etwa 0,15 bis 0,2 Proc. Das fein zerhackte Fleisch

[1]) Strecker, Jahresber. d. Chem. 1861, 530. [2]) Journ. pr. Chem. [2] 1, 305. [3]) Ann. Chem. Pharm. 4, 293. [4]) Liebig, daselbst 62, 287; auch Staedeler, Jahresber. d. Chem. 1857, 542. Neubauer, daselbst 1863, 646.

Digitized by Google

wird mit dem gleichen Gewicht Wasser mehrmals gut durchgearbeitet und ausgepresst, die erhaltene Flüssigkeit nach dem Aufkochen abgeseiht und filtrirt, dann mit Barytwasser so lange versetzt, als noch ein Niederschlag von phosphorsaurem Baryt entsteht. Aus dem auf $^1/_{20}$ seines Volumens eingedampften Filtrate krystallisirt das Kreatin, mit wenig Kreatinin gemengt, aus, welches letztere durch Waschen mit Alkohol entfernt wird.

Nach einer anderen Vorschrift wird die durch Extrahiren erhaltene Fleischflüssigkeit mit Bleiessig gefällt, und aus dem mit Schwefelwasserstoff entbleiten Filtrate das Kreatin gewonnen. Die gleiche Methode lässt sich zweckmässig bei Verarbeitung von Fleischextract anwenden (über Darstellung des Kreatins aus Kreatinin s. weiter unten).

Von grossem theoretischen Interesse ist die von Volhard[1]) ausgeführte künstliche Darstellung des Kreatins. Durch mehrstündiges Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Methylamidoessigsäure (Sarkosin) und Cyanamid auf 100° vereinigen sich beide zu Kreatin:

$$CH_2(NHCH_3)COOH + \left.\begin{matrix}CN\\H_2\end{matrix}\right\} N = C_4H_9N_3O_2.$$

Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle sind nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit Thierkohle rein. Die Ausbeute ist freilich gering ($^1/_7$ der berechneten). — Nach dieser Bildungsweise ist Kreatin methylirtes Glycocyamin.

Umwandlungen des Kreatins. — Das Kreatin geht leicht durch Kochen mit verdünnten Säuren unter Verlust der Elemente eines Moleculs Wasser in Kreatinin über (s. unten). — Mit Barytwasser erhitzt, zerfällt das Kreatin in Sarkosin und Harnstoff, welcher dann weiter in Ammoniak und Kohlensäure zersetzt wird:

$$C_4H_9N_3O_2 + H_2O = CH_2(NHCH_3)COOH + \left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\} N.$$

Ein Theil des Kreatins wird hierbei in anderer Weise umgewandelt, derart, dass Ammoniak und Methylhydantoïnsäure entsteht, welche letztere unter Verlust von Wasser in Methylhydantoïn (vergl. d. Lehrb. III, 2. S. 536) übergeht:

$$C_4H_9O_2N_3 + H_2O = \underbrace{C_4H_8O_3N_2}_{\text{Methylhydantoïnsäure}^{2)}} + H_3N.$$

Durch Erhitzen des Kreatins mit Natronkalk wird neben Ammoniak Methylamin geliefert. — Mit Quecksilberoxyd in heisser, wässeriger Lösung oder mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure behandelt, geht das Kreatin in Methylguanidin (vergl. S. 561) über, unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure und Wasser.

---

[1]) Jahresber. d. Chem. 1868, 685. [2]) Dieselbe wird häufig als Methylur-amidoessigsäure: $CH_2[N(CH_3)CONH_2]COOH$, aufgefasst.

Die Einwirkung von salpetriger Säure[1]) auf Kreatin ist sehr complicirt und noch nicht genügend aufgeklärt; neben anderen stickstoffhaltigen Basen entsteht wesentlich eine von der empirischen Zusammensetzung: C_3H_5N.

Salze des Kreatins. Als einsäurige Base bildet das Kreatin gut krystallisirende Salze. Das chlorwasserstoffsaure Kreatin, $C_4H_9N_3O_2HCl$, sowie das schwefelsaure Salz, $(C_4H_9N_3O_2)_2SO_2O_2H_2$, krystallisiren in luftbeständigen, leicht in Wasser löslichen Prismen; das salpetersaure Kreatin bildet glänzende, kurze Säulen.

Das Kreatin vereinigt sich auch mit Salzen zu charakteristischen Doppelverbindungen, z. B. mit Zink-, Cadmium- und Kupferchlorid, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd.

Kreatinin, $C_4H_7N_3O$, kann als Methylglycolylguanidin betrachtet werden, d. i. Methylguanidin, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch das zweiwerthige Glycolyl, $(CH_2CO)''$, substituirt sind:

$$C(NH)\begin{Bmatrix} NH \\ NCH_3 \end{Bmatrix} CH_2CO.$$

Das Kreatinin bildet wasserfreie, monokline Krystalle, welche sich ziemlich leicht mit alkalischer Reaction in Wasser (in 11,5 Thln. von 16°), schwerer in Alkohol (in 100 Thln. von 16°) lösen.

Zu seiner Darstellung[2]) kann man vom Kreatin ausgehen, welches mit dem gleichen Gewicht verdünnter Schwefelsäure (auf 1 Thl. Schwefelsäurehydrat 3 Thle. Wasser) zur Trockne eingedampft wird; die wässerige Lösung wird heiss mit kohlensaurem Baryt zersetzt, das alkalische Filtrat zum Krystallisiren verdunstet. Die Bildung des Kreatinins erfolgt nach der Gleichung:

$$C_4H_9N_3O_2 = C_4H_7N_3O + H_2O.$$

Da Kreatinin regelmässig im Menschenharn[3]) vorkommt, so kann dieser als Material zur Gewinnung desselben[4]) dienen. Der mit Kalkmilch neutralisirte, dann mit Chlorcalcium gefällte Harn wird nach dem Filtriren bis zum Ausscheiden von Salzen eingedampft. Aus der Mutterlauge wird durch Zusatz von Chlorzink die schwer lösliche Doppelverbindung Kreatinin-Zinkchlorid (s. unten) nach längerem Stehen ausgeschieden. — Besser ist es, statt des Chlorzinks Quecksilberchlorid anzuwenden; die ebenfalls schwer lösliche Verbindung desselben mit Kreatinin wird durch Schwefelwasserstoff zerlegt, der Rückstand des Filtrats, das salzsaure Kreatinin, aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Umwandlungen des Kreatinins. Wie dieses aus dem Kreatin dargestellt werden kann, so ist auch die Ueberführung von Kreatinin in

---

[1]) Dessaignes, Ann. Chem. Pharm. **92**, 410 u. **97**, 343. [2]) Liebig, Ann. Chem. Pharm. **62**, 298 u. 324. Heintz, Pogg. Ann. **62**, 602, **73**, 595 u. **74**, 125. [3]) Das Kreatin kommt im normalen Harn nicht vor. [4]) Neubauer, Ann. Chem. Pharm. **119**, 37. Maly, Jahresber. d. Chem. 1871, 748.

Digitized by Google

Kreatin leicht auszuführen. Schon in wässeriger Lösung, leicht, wenn Basen (Ammoniak, Bleioxyd etc.) zugegen sind, nimmt das Kreatinin die Elemente eines Molecüls Wasser auf und geht in Kreatin über:

$$C_4H_7N_3O + H_2O = C_4H_9N_3O_2.$$

Wird z. B. das Kreatinin-Zinkchlorid zur Gewinnung des freien Kreatinins mit Bleioxydhydrat zerlegt, so bilden sich immer ziemliche Mengen Kreatin, welches durch Alkohol, in welchem es unlöslich ist, von dem unzersetzten Kreatinin getrennt werden kann.

Durch Erhitzen mit Barytwasser wird das Kreatinin unter Aufnahme der Elemente von einem Molecül Wasser zerlegt unter Bildung von Ammoniak und Methylhydantoïn:

$$C_4H_7N_3O + H_2O = H_3N + C_4H_6N_2O_2.$$

Oxydationsmittel (Quecksilberoxyd, Bleisuperoxyd oder übermangansaures Kali) zersetzen das Kreatinin derart, dass oxalsaures Methylguanidin entsteht (s. dieses S. 561).

Wird salpetrige Säure [1]) in eine wässerige Kreatininlösung eingeleitet, so tritt unter Entweichen von Kohlensäure und Stickstoff Zersetzung ein; bei dieser complicirten Reaction bilden sich die salpetersauren Salze zweier isomerer Basen von der Zusammensetzung: $C_4H_8N_4O_2$. Durch Ammoniak wird die eine derselben als weisses, in Wasser kaum, in Alkohol nicht lösliches Pulver ausgefällt, während aus dem Rückstande des Filtrats die isomere Base mit Alkohol ausgezogen wird; sie bildet warzenförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 195°, welche in Wasser leicht löslich sind. Beide Verbindungen sind einsäurige Basen; ihre Salze krystallisiren gut.

Durch Einwirkung von in Alkohol gelöstem Jodäthyl [2]) auf Kreatinin bei 100° entsteht das Jodür eines äthylirten Kreatinins durch Aufnahme eines Molecüls Jodäthyl: $[C_4H_7(C_2H_5)N_3O]'J$. Dieses Salz scheidet sich beim Erkalten aus; durch Behandeln mit Silberoxyd wird eine starke Base gewonnen, das Aethylkreatinin,

$$2[C_4H_6(C_2H_5)N_3O] + 3H_2O,$$

nach Neubauer die Ammoniumbase: $C_4H_7(C_2H_5)N_3OOH + \frac{1}{2}H_2O$, welche gut krystallisirende Salze bildet.

Salze des Kreatinins. Das Kreatinin ist eine starke einsäurige Base, welche Ammoniak aus seinen Salzen austreibt. Salzsaures Kreatinin, $C_4H_7N_3OHCl$, krystallisirt aus Alkohol in durchsichtigen Prismen; seine Verbindung mit Platinchlorid bildet morgenrothe Säulen. Schwefelsaures Kreatinin wird aus Alkohol in wasserhellen Tafeln erhalten. — Kreatinin bildet mit einigen Salzen charakteristische Doppelverbindungen, so mit Chlorzink ein in Wasser schwer, in Alkohol

---

[1]) Dessaignes, Ann. Chem. Pharm. **97**, 341 und Märker, daselbst **133**, 305. [2]) Neubauer, Ann. Chem. Pharm. **119**, 49.

Digitized by Google

kaum lösliches Doppelsalz, $(C_4H_7N_3O)_2 . ZnCl_2$, welches zur **Abscheidung** und **quantitativen Bestimmung** des **Kreatinins** benutzt wird. Durch Eindampfen mit starker Salzsäure geht das Kreatinin-Chlorzink in ein leicht lösliches Doppelsalz, $(C_4H_7N_3OHCl)_2 . ZnCl_2$, über.

Isokreatin[1]) Guanidinpropionsäure, (Alakreatin[2]),

$$C_4H_9N_3O_2 = CNH \begin{cases} NH_2 \\ NHC_2H_4COOH \end{cases}$$

ist eine dem Glycocyamin homologe Verbindung. Dasselbe krystallisirt **wasserfrei** in Prismen, während das isomere Kreatin ein Molecül Krystallwasser enthält; in kaltem Wasser löst sich das Isokreatin leichter, als das Kreatin (1 Thl. erfordert nur 12 Thle. Wasser von 15°); in Alkohol ist es kaum löslich. Erst bei 180° verliert es die Elemente eines Molecüls Wasser und geht in **Isokreatinin** (s. unten) über. — Zur **Darstellung** lässt man concentrirte wässerige Lösungen von **Alanin** (s. Lehrb. I, 785) und Cyanamid, welchen wenig Ammoniak zugesetzt wird, stehen. Das gleichzeitig entstehende Dicyandiamid kann durch Alkohol entfernt werden. Die Bezeichnung **Alakreatin** für das mit Kreatin isomere Product soll an die Bildung aus Alanin erinnern. Dieselbe erfolgt nach der Gleichung:

$$C_2H_4NH_2COOH + \left.\begin{matrix} CN \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = C_4H_9N_3O_2.$$

Isokreatinin (Alakreatinin), $C_4H_7N_3O$, ein Guanidin, in welchem zwei Wasserstoffatome durch das zweiwerthige Radical $(C_2H_4CO)''$ ersetzt sind, krystallisirt in Prismen oder Nadeln, ist in Wasser leicht, auch in Alkohol ziemlich löslich; aus letzterem krystallisirt es wasserfrei, aus Wasser mit einem Molecül Wasser, welches schon im Exsiccator fortgeht. — Das **Isokreatinin** wird entweder durch Erhitzen des **Isokreatins** auf 180° oder durch Erwärmen desselben mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Es bildet mit Säuren Salze, mit **Chlorzink**, **Chlorcadmium** und **Chlorgold** vereinigt es sich zu krystallisirenden Doppelverbindungen.

Homokreatin[3]) ist, dem Kreatin homolog, nach seiner Bildungsweise als Methylguanidinpropionsäure oder als Methylisokreatin zu betrachten: $C_5H_{11}N_3O_2 = CNH \begin{cases} NH_2 \\ N(CH_3)C_2H_4COOH \end{cases}$.

Das Homokreatin krystallisirt in farblosen, monoklinen, sehr beständigen Prismen **ohne** Krystallwasser; es löst sich in heissem Wasser ziemlich leicht mit alkalischer Reaction; in kaltem Wasser ist dasselbe schwer, in Alkohol fast gar nicht löslich.

---

[1]) Salkowski, Berl. chem. Ges. 6, 535. [2]) Baumann, Ann. Chem. Pharm. 167, 83. [3]) Lindenberg, Journ. pr. Chem. [2] 12, 253.

Digitized by Google

Zu seiner Darstellung überlässt man die äquivalenten Mengen von Methylamidopropionsäure[1]) und Cyanamid in concentrirter wässeriger Lösung nach Zusatz von wenig Ammoniak sich selbst; die nach und nach sich abscheidenden Krystalle werden mit Aether und Alkohol gewaschen, dann aus ammoniakalischem Wasser umkrystallisirt.

Die Bildung des Homokreatins wird erläutert durch die Gleichung:

$$C_2H_4(NHCH_3)COOH + \left.\begin{matrix}CN\\H_2\end{matrix}\right\}N = CNH\left\{\begin{matrix}NH_2\\N(CH_3)C_2H_4COOH\end{matrix}\right..$$

Durch Erhitzen des Homokreatins mit starker Salzsäure entsteht unter Austritt der Elemente eines Molecüls Wasser salzsaures Homokreatinin, $C_5H_9N_3OHCl$, welches lange, in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln bildet und sich mit Platinchlorid, sowie Chlorzink, zu gut krystallisirenden Doppelverbindungen vereinigt.

Benzglycocyamin[2]), Guanidinbenzoësäure,

$$C_8H_9N_3O_2 = CNH\left\{\begin{matrix}NH_2\\NHC_6H_4COOH\end{matrix}\right..$$

Das Benzglycocyamin krystallisirt aus heissem Wasser mit einem Molecül Wasser in dünnen, vierseitigen Täfelchen, ist in kaltem Wasser und in Alkohol sehr schwer löslich. Die Darstellung desselben ist auf verschiedene Weise ausgeführt. Entsprechend der des Glycocyamins erhält man jene Verbindung durch Stehenlassen einer alkoholischen Lösung äquivalenter Mengen von Amidobenzoësäure und Cyanamid:

$$C_6H_4(NH_2)COOH + \left.\begin{matrix}CN\\H_2\end{matrix}\right\}N = C_8H_9N_3O_2.$$

Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystalle sind durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit Thierkohle zu reinigen.

Das Benzglycocyamin entsteht auch durch Zersetzung des Amidobenzoësäurecyanids, $C_6H_4NH_2COOH(CN)_2$, mit kochender Kalilauge unter Entwickelung von Kohlenoxyd:

$$(C_6H_4NH_2COOH)(CN)_2 + H_2O = C_8H_9N_3O_2 + CO.$$

Aus der alkalischen Lösung wird durch Essigsäure das Benzglycocyamin ausgeschieden. Endlich ist dasselbe gewonnen worden aus einer bei der Einwirkung von Cyan auf, in Alkohol gelöste Amidobenzoësäure entstehenden basischen Verbindung[3]) von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}N_2O_3$, welche, mit wässerigem Ammoniak behandelt, Benzglycocyamin ausscheidet. Die Entstehung desselben erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{12}N_2O_3 + H_3N = C_2H_5OH + C_8H_9N_3O_2.$$

---

[1]) Dieselbe erhält man durch Erhitzen des Chlorpropionsäureäthers mit wässerigem Methylamin bei 130° und Zersetzen des Products durch Barytwasser (vergl. Lindenberg, daselbst S. 247). [2]) Griess, Berl. chem. Ges. 3, 703. 7, 574. 8, 323. [3]) Griess, Zeitschr. Chem. 1868, 533.

Legt man für Benzglycocyamin die oben angenommene rationelle Formel zu Grunde, so erhält die basische Verbindung mit grosser Wahrscheinlichkeit die Formel: $CNH\begin{cases}OC_2H_5\\NHC_6H_4COOH\end{cases}$.

Das Benzglycocyamin bildet als einsäurige Base mit starken Säuren Salze. Das chlorwasserstoffsaure Salz krystallisirt in vierseitigen Täfelchen, dessen Verbindung mit Platinchlorid in gelben, schwer löslichen Spiessen. Durch Kochen mit Barytwasser erleidet das Benzglycocyamin eine dem Kreatin völlig analoge Zersetzung (vergl. S. 575): es entsteht neben Amidobenzoësäure Harnstoff, welcher dann weiter in Ammoniak und Kohlensäure gespalten wird:

$$C_8H_9N_3O_2 + H_2O = C_6H_4NH_2COOH + \left.\begin{matrix}CONH_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Diese Umwandlung entspricht dem Zerfall des Kreatins in Methylamidoessigsäure und Harnstoff. Ein Theil des Benzglycocyamins wird in Ammoniak und Uramidobenzoësäure übergeführt:

$$C_8H_9N_3O_2 + H_2O = H_3N + C_6H_4NH(CONH_2)'COOH.$$

Die Uramidobenzoësäure steht zur Amidobenzoësäure in derselben Beziehung, wie die Methylhydantoïnsäure (vergl. S. 575, Anm.) zu der Methylamidoessigsäure. Mit Salzsäure kann Benzglycocyamin gekocht werden, ohne die geringste Zersetzung zu erleiden.

Durch den Eintritt von Methyl an Stelle von Wasserstoff des Benzglycocyamins ist die Entstehung mehrerer isomerer Verbindungen von der Zusammensetzung: $C_8H_8(CH_3)N_3O_2$, denkbar; in der That hat Griess [1]) zwei methylirte Benzglycocyamine, von ihm α- und β-Benzkreatin genannte Körper dargestellt. Die rationelle Bezeichnung für dieselben ist: Methylguanidinbenzoësäure.

α-Benzkreatin, $CNH\begin{cases}NH_2\\N(CH_3)C_6H_4COOH\end{cases}$, krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen Blättchen, welche $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten, ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Aether kaum löslich; es wird nach längerem Stehen einer methylalkoholischen Lösung von Benzglycocyamin, Jodmethyl und concentrirter Kalilauge abgeschieden. Durch Kochen mit Barytwasser wird das α-Benzkreatin in Methylamidobenzoësäure, Kohlensäure und Ammoniak, die beiden Zersetzungsproducte des primär entstandenen Harnstoffs zerlegt:

$$C_9H_{11}N_3O_2 + H_2O = C_6H_4(NHCH_3)COOH + CO(NH_2)_2.$$

Salzsaures α-Benzkreatin, $C_8H_8(CH_3)N_3O_2HCl + H_2O$, bildet weisse, ziemlich schwer lösliche Blättchen, die Verbindung mit Platinchlorid, $(C_8H_8CH_3N_3O_2HCl)_2 . PtCl_4 + 2H_2O$, orangerothe kleine Prismen.

---

[1]) Berl. chem. Ges. 8, 324.

Digitized by Google

β-Benzkreatin, $CNH \begin{cases} NHCH_3 \\ NHC_6H_4COOH \end{cases}$, krystallisirt wasserfrei in glänzenden Blättchen, welche in kaltem Wasser und in Alkohol fast unlöslich sind; es entsteht, analog dem Benzglycocyamin, durch Digeriren der oben S. 579 angeführten basischen Verbindung, $C_{10}H_{12}N_3O_2$, mit Methylaminlösung. Mit Barytwasser gekocht, zerfällt das β-Benzkreatin in Amidobenzoësäure und Methylharnstoff, welcher weiter in Kohlensäure, Ammoniak und Methylamin zerlegt wird:

$$C_9H_{11}N_3O_2 + H_2O = C_6H_4(NH_2)COOH + \underbrace{CO \begin{cases} NHCH_3 \\ NH_2 \end{cases}}_{\text{Methylharnstoff.}}$$

Das β-Benzkreatin ist einsäurig; das salzsaure Salz krystallisirt wasserfrei in Prismen, das Platinchloriddoppelsalz mit 2 Mol. Wasser in gelben Blättchen.

Ueber die Constitution des Glycocyamins, Kreatins etc.

Das Glycocyamin, Kreatin und die analog zusammengesetzten oder daraus abgeleiteten Verbindungen sind bei der obigen Beschreibung als Abkömmlinge des Guanidins aufgefasst worden. Diese Betrachtungsweise bedarf einer kurzen Erläuterung.

Zwei Ansichten über die rationelle Constitution des Kreatins und verwandter Körper stehen einander gegenüber. Nach der einen [1]) sind dieselben Harnstoffderivate, z. B. das Glycocyamin Amidoacetylharnstoff, $\left.\begin{matrix} CONH_2 \\ (CH_2NH_2CO) \\ H \end{matrix}\right\} N$, d. i. Harnstoff, in welchem ein Atom Wasserstoff durch das Radical der Amidoessigsäure ersetzt ist. Das durch Verlust der Elemente des Wassers entstehende Glycocyamidin erscheint dann als Cyanamid mit dem gleichen Säureradical:

$$\left.\begin{matrix} CN \\ (CH_2NH_2CO) \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Nach der andern Betrachtungsweise, welche oben adoptirt ist, sind die in Rede stehenden Verbindungen Abkömmlinge des Guanidins. Das als Guanidinessigsäure zu bezeichnende Glycocyamin ist Guanidin, in welchem an die Stelle eines Wasserstoffatomes das Radical $(CH_2COOH)'$ getreten ist: $CNH \begin{cases} NH_2 \\ NHCH_2COOH \end{cases}$; das Glycocyamidin wird als Glycolyl-

[1]) Kolbe, Zeitschr. Chem. 10, 50 u. Journ. pr. Chem. [2] 1, 303.

Digitized by Google

guanidin, $CNH\left\{\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\}CH_2CO$, aufgefasst, also als Guanidin mit dem zweiwerthigen Radical $\left(\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right)''$ an Stelle von 2 At. Wasserstoff.

Auf den ersten Blick scheint die zuerst aufgeführte Erklärungsweise den Vorzug zu verdienen. Die Entstehung des Glycocyamidins aus dem Glycocyamin, die des Kreatinins aus dem Kreatin ist plausibel; freilich ist ein so leichter Uebergang des Radicals $(CONH_2)'$ in $(CN)'$ noch nicht mit Sicherheit beobachtet. Das charakteristische Verhalten der Verbindungen zu Barytwasser ist ebensogut mit der einen, wie mit der anderen Ansicht vereinbar. Denn auch das Guanidin selbst, sowie seine Abkömmlinge, werden durch Barytwasser in Ammoniak (resp. dessen Derivate) und Harnstoff zerlegt, welcher dann weiter in Kohlensäure und Ammoniak übergeführt wird.

Griess hat nun den entscheidenden Beweis gegen die Annahme, nach welcher Glycocyamin, Kreatin etc. Harnstoffabkömmlinge sind, geliefert; er hat den Amidobenzoylharnstoff (s. S. 530) dargestellt, welcher nach dieser Ansicht eine dem Glycocyamin etc. analoge Constitution besitzen muss:

$$\left.\begin{matrix}CONH_2\\(CH_2NH_2CO)\\H\end{matrix}\right\}N\text{, Glycocyamin nach Kolbe's Ansicht,}$$

$$\left.\begin{matrix}CONH_2\\(C_6H_4NH_2CO)\\H\end{matrix}\right\}N\text{, Amidobenzoylharnstoff von Griess.}$$

Das Verhalten des Amidobenzoylharnstoffs zu Barythydrat scheint diese Annahme zu stützen; denn derselbe zerfällt in Amidobenzoësäure, Kohlensäure und Ammoniak; letztere sind die Zersetzungsproducte des primär gebildeten Harnstoffs. Aber die Umwandlung, welche der Amidobenzoylharnstoff durch Salzsäure erleidet, entspricht keineswegs dem Verhalten des Glycocyamins etc. Denn derselbe wird schon durch verdünnte Salzsäure, analog allen Harnstoffderivaten mit Säureradicalen, in Amidobenzoësäure und Harnstoff zerlegt.

Diese Reaction beseitigt die Annahme, dass diese Verbindung eine dem Glycocyamin entsprechende Constitution besitzt. In der That ist nun auch das dem letzteren analoge Benzglycocyamin (s. S. 579), welches mit dem Amidobenzoylharnstoff isomer ist, mit ihm aber nichts gemein hat, dargestellt. Wie das Glycocyamin durch Vereinigung von Amidoessigsäure mit Cyanamid gebildet wird, so das Benzglycocyamin aus Amidobenzoësäure und Cyanamid (vergl. S. 573 u. 579).

Die Reaction mit Barytwasser ist bei Benzglycocyamin und Amidobenzoylharnstoff in ihren Endproducten: Amidobenzoësäure, Kohlensäure, Ammoniak die gleiche. Gegen Salzsäure jedoch ist das erstere ausserordentlich beständig: auf keine Weise gelingt es, Amidobenzoësäure abzuspalten. Da es nun ebenso unmöglich ist, aus Glycocyamin und

Digitized by Google

Homologen durch Salzsäure Harnstoff und die betreffenden Amidosäuren zu erhalten, so ist der Schluss gerechtfertigt, dass alle diese Verbindungen nicht als Harnstoffderivate aufgefasst werden können.

Auch eine andere Reaction, die Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Kreatin (S. 575), ist dieser Ansicht nicht anzupassen, denn es ist nicht denkbar, dass aus Harnstoffderivaten durch Oxydation Guanidin, resp. dessen Substitutionsproducte, entstehen; wohl aber ist dies Verhalten im Einklang mit der Annahme, nach welcher die hier besprochenen Körper als Abkömmlinge des Guanidins aufgefasst werden.

Endlich sei auf die vollkommene Analogie der Bildung von Guanidin und seinen Derivaten aus Cyanamid und Ammoniak resp. Aminen (S. 557 u. 561) mit der Entstehung des Glycocyamins und seiner Homologen aus Cyanamid und Amidosäuren hingewiesen.

Digitized by Google

Diamide oder Amide zweibasischer Säuren.

Mit Hinweis auf die in der Einleitung, S. 438, enthaltenen Bemerkungen über Entstehung von Diamiden sei hier erwähnt, dass im Anschluss an einige derselben die durch Abspaltung von Ammoniak aus ihnen gewonnenen Imide abgehandelt werden, welche sich zwar von einem Molecül Ammoniak ableiten (s. Einleitung), also Monamide sind, jedoch ihrer Entstehung nach sich besser den Diamiden, als den Monamiden, anschliessen.

Oxamid, Amid der Oxalsäure.

Zusammensetzung: $C_2O_2N_2H_4 = \left.\begin{matrix}(C_2O_2)''\\ H_4\end{matrix}\right\} N_2$ oder $\begin{matrix}CONH_2\\ CONH_2\end{matrix}$.

Das Oxamid ist ein weisses lockeres Pulver, in kaltem Wasser fast unlöslich, auch in Alkohol und Aether schwer löslich; durch Erhitzen mit Alkohol auf 200° im geschlossenen Rohr erhält man es in rectangulären Säulen krystallisirt; es ist unter partieller Zersetzung sublimirbar.

Zu seiner Darstellung wird Oxalsäureäther, in wenig Alkohol gelöst, mit wässerigem [1]) Ammoniak versetzt, und das gefällte Oxamid mit wässerigem Alkohol ausgewaschen. — In geringen Mengen bildet sich Oxamid durch Erhitzen von oxalsaurem Ammon; als Nebenproducte treten Cyan und kohlensaures Ammon auf:

$$\begin{matrix}COONH_4\\ COONH_4\end{matrix} = \begin{matrix}CONH_2\\ CONH_2\end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Wie durch Wasserentziehung aus Oxamid Cyan entsteht (s. folg. S.), so kann auf umgekehrtem Wege unter besonderen Bedingungen aus Cyan Oxamid erhalten werden. Eine wässerige Lösung von Cyan, welche mit wenig Aldehyd versetzt ist, scheidet allmälig Oxamid ab [2]).

---

[1]) Wird alkoholisches Ammoniak angewandt, so bildet sich zunächst Oxamethan (Oxaminsäureäther), $\begin{matrix}CONH_2\\ COOC_2H_5\end{matrix}$, welches durch weitere Einwirkung von Ammoniak in Oxamid übergeht. [2]) Liebig, Ann. Chem. Pharm. **113**, 246.

Digitized by Google

Ebenso verhält sich eine Lösung von Cyangas in concentrirter Salzsäure [1]). Die Entstehung des Oxamids ergiebt sich aus der Gleichung:

$$\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix} + 2\,H_2O = \begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix}.$$

Theoretisch interessant ist ferner die Bildung von Oxamid aus Blausäure [2]), welche mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt ist:

$$2\,HCN + H_2O_2 = \begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix}.$$

Ueberhaupt entsteht Oxamid durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Cyanverbindungen, z. B. von Salpetersäure auf Ferrocyankalium, von Braunstein und Schwefelsäure auf Cyankalium.

Das Oxamid besitzt weder basische, noch saure Eigenschaften; mit Quecksilber- sowie Kupferoxyd vereinigt es sich zu schwerlöslichen Verbindungen, $C_2O_2N_2H_4 . HgO$ und $4\,C_2O_2N_2H_4 . 5\,CuO$.

Umwandlungen des Oxamids. Beim Erhitzen für sich ist das Oxamid bei 180° noch unzersetzt, bei Gegenwart von wasserhaltigem Glycerin zerfällt es dagegen in Kohlenoxyd und kohlensaures Ammon:

$$\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix} + 2\,H_2O = CO + CO\begin{cases}ONH_4\\ONH_4\end{cases}.$$

Durch wasserentziehende Mittel, z. B. Phosphorsäureanhydrid, wird aus Oxamid Cyan erhalten, jedoch treten immer Kohlensäure und Kohlenoxyd als Nebenproducte auf.

Verdünnte Säuren bewirken die Bildung von Oxalsäure und dem betreffenden Ammoniaksalz. Durch Erhitzen mit mässig concentrirter Salpetersäure wird neben Wasser ein Gemenge von je 1 Vol. Stickstoff, Stickoxydul und 2 Vol. Kohlensäure erhalten nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix} + 2\,HONO_2 = 3\,H_2O + N_2 + N_2O + 2\,CO_2.$$

Durch Kochen mit Alkalien entsteht neben Ammoniak oxalsaures Salz, mit wässerigem Ammoniak durch Aufnahme eines Molecüls Wasser oxaminsaures Ammon, $\begin{matrix}CONH_2\\COONH_4\end{matrix}$.

Substitutionsproducte des Oxamids.

Derivate des Oxamids, welche aus diesem durch Ersatz von einem oder zwei Atomen Wasserstoff mittelst Alkoholradicalen entstehen, können leicht durch Einwirkung von Aminen auf Oxal- oder Oxaminsäureäther gewonnen werden.

---

[1]) Schmitt u. Glutz, Berl. chem. Ges. 1, 66. [2]) Attfield, Jahresber. d. Chem. 1863, 355.

Digitized by Google

Methyloxamid[1]), $\begin{matrix}CONHCH_3\\ CONH_2\end{matrix}$, krystallisirt in mikroskopischen, bei 228° schmelzenden Nadeln, kann sublimirt werden, ist in Wasser und Alkohol schwer löslich; es wird durch Einwirkung von Ammoniak auf Methyloxaminsäureäther, $\begin{matrix}CONHCH_3\\ COOC_2H_5\end{matrix}$, dargestellt.

Dimethyloxamid[2]), $\begin{matrix}CONHCH_3\\ CONHCH_3\end{matrix}$, bildet weisse, bei 100° sublimirende, bei 209° schmelzende, in Wasser und Alkohol ziemlich lösliche Nadeln; es entsteht durch Einwirkung von wässerigem Methylamin auf Oxaläther, auch durch Erhitzen von oxalsaurem Methylamin (vergl. S. 8 u. 13; über die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Dimethyloxamid s. S. 99).

Aethyloxamid[3]), $\begin{matrix}CONHC_2H_5\\ CONH_2\end{matrix}$, aus Aethyloxamethan, $\begin{matrix}CONHC_2H_5\\ COOC_2H_5\end{matrix}$, durch Behandeln mit Ammoniak dargestellt bildet wollige, bei 202° schmelzende, leicht sublimirende Krystalle.

Diäthyloxamid[4]), $\begin{matrix}CONHC_2H_5\\ CONHC_2H_5\end{matrix}$, durch Einwirkung concentrirten wässerigen Aethylamins auf abgekühlten Oxaläther dargestellt (vergl. S. 24, auch S. 32) krystallisirt in schön ausgebildeten sublimirbaren Nadeln, ist in Wasser schwer, in Alkohol ziemlich löslich (über das Verhalten von Diäthyloxamid zu Fünffach-Chlorphosphor s. S. 99).

Methyläthyloxamid, $\begin{matrix}CONHCH_3\\ CONHC_2H_5\end{matrix}$, bildet sublimirbare, bei 156° schmelzende, dem Diäthyloxamid sehr ähnliche Krystalle; es wird durch Zusatz von Methylamin zu Aethyloxamethan gewonnen.

Aethylenoxamid[5]), $\left.\begin{matrix}CONH\\ CONH\end{matrix}\right\} C_2H_4$, wird durch Vermischen von Oxaläther mit einer alkoholischen Lösung von Aethylendiamin als amorphe, in Wasser und Alkohol unlösliche Masse erhalten.

Phenyloxamid[6]) (Oxanilamid), $\begin{matrix}CONHC_6H_5\\ CONH_2\end{matrix}$, bildet sich bei der Zersetzung von Cyananilin (S. 210) durch Salzsäure neben Oxanilid, Oxamid, Anilin und Ammoniak, wird ferner durch Einwirkung von Ammoniak auf Phenyloxamethan, $\begin{matrix}CONHC_6H_5\\ COOC_2H_5\end{matrix}$, gewonnen; es kry-

---

[1]) Wallach u. West, Ann. Chem. Pharm. **184**, 70. [2]) Wurtz, Journ. pr. Chem. **52**, 211. Wallach u. Böhringer, Ann. Chem. Pharm. **184**, 51. [3]) Wallach u. West, daselbst S. 65. [4]) Wurtz, Journ. pr. Chem. **52**, 234. Wallach, Ann. Chem. Pharm. **184**, 33. [5]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. **5**, 247. [6]) A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **73**, 180. Klinger, daselbst **184**, 279.

Digitized by Google

stallisirt in Blättchen vom Schmelzpunkt 224°. Durch Erhitzen mit Kalihydrat wird Anilin und Ammoniak neben oxalsaurem Kali gebildet.

Diphenyloxamid, Oxanilid, $\begin{matrix} CONHC_6H_5 \\ CONHC_6H_5 \end{matrix}$, bildet weisse, perlglänzende Schuppen, welche bei 245° schmelzen, bei 320° fast unzersetzt sieden, ist in Wasser und Alkohol beinahe unlöslich, in Benzol löslich. Es wird durch Erhitzen von oxalsaurem Anilin [1]) auf 160° bis 180° neben Formanilid, welches durch kalten Alkohol auszuziehen ist, gewonnen, entsteht auch durch Zersetzung von Cyananilin [2]) mit verdünnten Säuren.

Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird Oxanilid unverändert gelöst, durch Erhitzen zerfällt es unter Bildung von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Sulfanilsäure. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf in Eisessig gelöstes Diphenyloxamid entsteht Dinitrodiphenyloxamid, $\begin{matrix} CONHC_6H_4NO_2 \\ CONHC_6H_4NO_2 \end{matrix}$, in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 260°.

Methylphenyloxamid [3]), $\begin{matrix} CONHCH_3 \\ CONHC_6H_5 \end{matrix}$, bildet seideglänzende, bei 180° schmelzende, sublimirbare Nadeln, entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Methyloxamethan, $\begin{matrix} CONHCH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$. — Aethylphenyloxamid, $\begin{matrix} CONHC_2H_5 \\ CONHC_6H_5 \end{matrix}$, krystallisirt aus Alkohol in asbestähnlichen, bei 169° schmelzenden Nadeln.

Dibenzyloxamid [4]), $\begin{matrix} CONHCH_2C_6H_5 \\ CONHCH_2C_6H_5 \end{matrix}$, durch Erwärmen von Benzylamin mit Oxaläther entstehend, bildet, aus Alkohol krystallisirt, atlasglänzende, bei 216° schmelzende Schuppen; es ist in Wasser und Aether unlöslich.

Dinaphtyloxamid [5]), $\begin{matrix} CONHC_{10}H_7 \\ CONHC_{10}H_7 \end{matrix}$, bildet sich neben Naphtylformamid, durch Erhitzen von oxalsaurem Naphtylamin; beim Behandeln mit kaltem Alkohol bleibt Dinaphtyloxamid zurück, welches aus heissem Alkohol in Schüppchen vom Schmelzpunkt 200° zurückbleibt.

Dihydroxyloxamid [6]), Oxalohydroxamsäure,

$$C_2H_4O_4N_2 = \begin{matrix} CONHOH \\ CONHOH \end{matrix},$$

krystallisirt aus kochendem Wasser in kleinen, abgestumpften Prismen, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind.

---

[1]) Gerhardt, Ann. Chem. Pharm. **60**, 308. [2]) A. W. Hofmann, daselbst **73**, 181, **74**, 35. [3]) Wallach u. West daselbst **184**, 70. [4]) Strakosch, Berl. chem. Ges. **5**, 694. [5]) Zinin, Ann. Chem. Pharm. **108**, 228. [6]) H. Lossen, Ann. Chem. Pharm. **150**. 314.

Das Dihydroxyloxamid wird, wie das Oxamid, durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxaläther dargestellt, und zwar bildet sich, da jenes saure Eigenschaften besitzt, das Hydroxylaminsalz des Dihydroxyloxamids. Zu seiner Darstellung fügt man zu einer siedenden Lösung von Hydroxylamin in Alkohol Oxaläther; das beim Erkalten in dünnen Krystallblättern sich ausscheidende Hydroxylaminsalz,

$$C_2H_4O_4N_2NH_3O,$$

wird mit verdünnter Salzsäure angerührt, und der zurückbleibende Krystallbrei aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Das Dihydroxyloxamid ist, wie schon erwähnt, eine Säure, nach seinen Salzen entweder ein- oder zweibasisch; die Salze, sowie die Säure selbst, verpuffen bei höheren Temperaturen.

Das Kalium- und das Natriumsalz, $\frac{CONHOK}{CONHOH}$, resp. $\frac{CONHONa}{CONHOH}$, bilden kleine, in Wasser schwer lösliche Krystalle; nach der Zusammensetzung der in Wasser unlöslichen Salze des Calciums, Zinks und Silbers sind in diesen die zwei Wasserstoffatome des Dihydroxyloxamids durch die Metalle vertreten. Das ebenfalls unlösliche Bariumsalz ist complicirter zusammengesetzt: $(C_2H_2O_4N_2)''Ba + (C_2H_3O_4N_2)'_2Ba$.

Malonamid[1], $\left.\begin{matrix}\left(CH_2\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)''\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$ oder $CH_2\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\end{cases}$, krystallisirt aus heissem Wasser oder wässerigem Alkohol in silberglänzenden Nadeln; in absolutem Alkohol oder Aether ist es unlöslich. Zu seiner Darstellung wird Malonsäuremethyläther mit wässerigem Ammoniak digerirt; der Rückstand der Lösung wird aus Weingeist umkrystallisirt. Durch Kochen mit sehr verdünntem Ammoniak entsteht aus dem Amid durch Aufnahme der Elemente eines Molecüls Wasser malonaminsaures Ammon, $CH_2\begin{cases}COONH_4\\CONH_2\end{cases}$.

Succinamid, Amid der Bernsteinsäure, $\left.\begin{matrix}\left(C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)''\\H_4\end{matrix}\right\}N_2$

oder $C_2H_4\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\end{cases}$.

Das Succinamid[2] krystallisirt in weissen Nadeln, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem ziemlich löslich, in Alkohol und Aether ganz unlöslich; es kann nicht ohne Zersetzung geschmolzen werden.

Zu seiner Darstellung wird Bernsteinsäureäthyläther mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak geschüttelt, das ausgeschiedene Succinamid sodann mit Alkohol gewaschen. Auch aus Succinimid (s. unten)

---

[1] Osterland, Berl. chem. Ges. 7, 1287; s. auch Mulder daselbst 8, 1265. [2] Fehling, Ann. Chem. Pharm. 49, 196.

Digitized by Google

kann dasselbe durch Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr gewonnen werden:

$$\left.\begin{matrix}\left(C_2H_4\,\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)''\\ H\end{matrix}\right\}N + H_3N = C_2H_4\left\{\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix}\right. .$$

Durch Kochen mit Alkalien wird zuerst unter Eliminirung eines Amids succinaminsaures Salz (vergl. dies Lehrb. I, 435), dann Bernsteinsäure gebildet. Durch Erwärmen von Succinamid mit salzsäurehaltiger Platinchloridlösung wird ein Molecül Ammoniak entfernt, während Succinimid resultirt:

$$2\,C_2H_4\left\{\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix}\right. + 2\,HCl + PtCl_4 = 2\left.\begin{matrix}\left(C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)''\\ H\end{matrix}\right\}N + (H_4NCl)_2\,.\,PtCl_4.$$

Auch beim längeren Erhitzen des Amids auf 200° bildet sich Succinimid.

Salpetrige Säure führt Succinamid in Bernsteinsäure über unter gleichzeitiger Bildung von Stickstoff und Wasser:

$$C_2H_4\left\{\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix}\right. + 2\,HONO = 2\,N_2 + C_2H_4\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right. + 2\,H_2O.$$

Succinimid [1]), (Bisuccinamid), $\left.\begin{matrix}\left(C_2H_4\,\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)''\\ H\end{matrix}\right\}N.$

Das Succinimid krystallisirt in rhombischen Tafeln mit 1 Mol. Krystallwasser, welches schon beim Liegen an der Luft abgegeben wird, löst sich leicht mit schwach saurer Reaction in Wasser, ziemlich in Alkohol, schwer in Aether; es schmilzt wasserfrei bei 125° und siedet bei 288° unzersetzt.

Das Succinimid wird durch Einwirkung von trocknem Ammoniak auf Bernsteinsäureanhydrid dargestellt; gegen Ende der Reaction erwärmt man und kann das Imid überdestilliren. Noch leichter kann das Succinimid durch Erhitzen von neutralem bernsteinsaurem Ammon gewonnen werden nach der Gleichung:

$$C_2H_4\left\{\begin{matrix}COONH_4\\COONH_4\end{matrix}\right. = 2\,H_2O + NH_3 + \left.\begin{matrix}\left(C_2H_4\,\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\\ H\end{matrix}\right\}N.$$

Vorübergehend entsteht Succinamid, welches Ammoniak verliert und in das Imid übergeht (s. oben).

Das Succinimid besitzt deutlich saure Eigenschaften, und zwar ist das eine Wasserstoffatom durch Metalle vertretbar. Bleioxyd wird reichlich von einer wässerigen Lösung aufgenommen. Durch Auflösen von

---

1) D'Arcet, Pogg. Ann. 36, 86. Fehling, Ann. Chem. Pharm. 49, 198.

Digitized by Google

Quecksilberoxyd erhält man in feinen Nadeln krystallisirendes Quecksilbersuccinimid, $\left(C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)_2 N_2\overset{\shortparallel}{Hg}$, welches mit Quecksilberchlorid und -cyanid Doppelsalze bildet.

Succinimidsilber, $\left.\begin{matrix}\left(C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\\Ag\end{matrix}\right\}N$, wird durch Zusatz von salpetersaurem Silber zu der heissen, mit wenig Ammoniak versetzten, Lösung des Succinimids in Alkohol gewonnen; es krystallisirt in vierseitigen zugespitzten Säulen und ist explosiv. Durch Eintragen der Verbindung in alkoholische Jodlösung wird Jodsilber abgeschieden und Jodsuccinimid, $\left.\begin{matrix}\left(C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\\J\end{matrix}\right\}N$, in quadratischen, höchst unbeständigen Krystallen gewonnen.

Dass Succinimid durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in Succinamid verwandelt wird, ist schon oben S. 589 erwähnt.

Durch Ersatz von Wasserstoffatomen im Succinimid oder -amid mittelst Alkoholradicalen entstehen Substitutionsproducte des Succinimids, resp. des Succinamids:

Methylsuccinimid [1]), $\left.\begin{matrix}\left(C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\\CH_3\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt in breiten bei 66,5° schmelzenden Lamellen, ist leicht in Wasser und Alkohol, auch in Aether löslich, siedet bei 234°; es wird durch Destillation von saurem bernsteinsaurem Methylamin gewonnen nach der Gleichung:

$$C_2H_4\begin{cases}COONH_3CH_3\\COOH\end{cases} = 2\,H_2O + \left.\begin{matrix}\left(C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\\CH_3\end{matrix}\right\}N.$$

Aethylsuccinimid [2]), $\left.\begin{matrix}\left(C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$, durch Destillation von saurem bernsteinsaurem Aethylamin erhalten, bildet lanzettförmige Krystalle, schmilzt bei 26°, siedet bei 234° [3]); es ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Beim Erwärmen desselben mit Barytwasser bildet sich äthylsuccinaminsaurer Baryt.

Phenylsuccinimid [4]), Succinanil, $\left.\begin{matrix}\left(C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt in farblosen bei 156° schmelzenden Nadeln, siedet gegen 400° unzersetzt,

---

[1]) Menschutkin, Ann. Chem. Pharm. 182, 92. [2]) Daselbst S. 90. [3]) Bemerkenswerth ist der niedrige Siedepunkt; durch Eintritt von Methyl, resp. Aethyl in Succinimid ist derselbe um 54° herabgedrückt. [4]) Laurent u. Gerhardt, Ann. chim. phys. [3], 24, 179. Menschutkin, Ann. Chem. Pharm. 162, 166.

Digitized by Google

ist in kaltem Wasser kaum, in heissem ziemlich löslich. Dasselbe wird durch Destillation von saurem bernsteinsaurem Anilin gewonnen; das Destillat ist durch Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigen. Durch Kochen mit Barytwasser oder Ammoniak wird ein Salz der Phenylsuccinaminsäure, $C_2H_4\begin{cases}CONHC_6H_5\\COOH\end{cases}$ (Succinanilsäure), gebildet. Diese krystallisirt in Blättchen vom Schmelzpunkt 149°; sie geht bei stärkerem Erhitzen unter Wasserverlust wieder in Phenylsuccinimid über.

Durch Behandlung von Phenylsuccinimid mit rauchender Salpetersäure [1]) werden zwei isomere Mononitroderivate erhalten, von denen das eine (Paraverbindung) in Chloroform schwerer löslich ist und Nadeln vom Schmelzpunkt 208° bildet, während das andere (Orthoverbindung) in monoklinen, bei 156° schmelzenden Prismen krystallisirt; ersteres ist in Wasser nicht, das andere ist darin löslich.

Paratolylsuccinimid [2]), $\left.\begin{matrix}\left(C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\\C_7H_7\end{matrix}\right\}N$, wird durch Erhitzen gleicher Theile Bernsteinsäure und Paratoluidin, und Ausziehen der Masse mit kochendem Wasser gewonnen; es bildet farblose, bei 150° schmelzende Nadeln.

Als Phenylendisuccinimid [3]) (Disuccinylphenylendiamin),

$$\left(C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)N(C_6H_4)''N\left(C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right),$$

ist das durch Einwirkung von Metaphenylendiamin (S. 255) auf Bernsteinsäure bei 200° gewonnene Product zu betrachten. Dasselbe ist in fast allen Lösungsmitteln unlöslich, höchst beständig, selbst gegen heisse Salpetersäure, sublimirt in glänzenden Nadeln.

Aus dem Phenylsuccinimid können leicht phenylirte Derivate des Succinamids dargestellt werden: Phenylsuccinamid [4]), $C_2H_4\begin{cases}CONHC_6H_5\\CONH_2\end{cases}$, bildet farblose Täfelchen vom Schmelzpunkt 181°, ist in Wasser unlöslich; es wird durch Erhitzen von Phenylsuccinimid mit alkoholischem Ammon auf 100° neben phenylsuccinaminsaurem Ammon gewonnen:

$$\left.\begin{matrix}\left(C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N + NH_3 = C_2H_4\begin{cases}CONHC_6H_5\\CONH_2\end{cases}.$$

Trocken destillirt zerfällt dasselbe wieder in seine Componenten.

---

[1]) Taylor, Berl. chem. Ges. 8, 1225. [2]) Sell, Ann. Chem. Pharm. 126, 163. [3]) Biedermann, Berl. chem. Ges. 9, 1668. [4]) Menschutkin, Ann. Chem. Pharm. 162, 182.

Digitized by Google

Diphenylsuccinamid [1]), Succinanilid, $C_2H_4 \begin{cases} CONHC_6H_5 \\ CONHC_6H_5 \end{cases}$, bildet sich beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Anilin neben Phenylsuccinimid, welches letztere durch Behandeln mit kochendem Wasser entfernt wird. Diphenylsuccinamid krystallisirt in breiten, bei 226° schmelzenden Nadeln, ist in Wasser ganz unlöslich, löst sich in concentrirter Schwefel- auch Salpetersäure ohne Veränderung; durch starkes Erhitzen mit Salzsäure zerfällt dasselbe in Bernsteinsäure und Anilin.

Trisuccinamid [2]), $\left(C_2H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right)_3'' N_2$, ein tertiäres Diamid, krystallisirt in kleinen, bei 83° schmelzenden Säulen; es entsteht durch Einwirkung von, in wasserfreiem Aether gelöstem, Bernsteinsäurechlorid auf Succinimidsilber nach der Gleichung:

$$C_2H_4 \begin{matrix} COCl \\ COCl \end{matrix} + 2\left.\begin{matrix} \left(C_2H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right) \\ Ag \end{matrix}\right\} N = 2\,AgCl + \left(C_2H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right)_3 N_2.$$

Durch Erwärmen mit Wasser geht das Trisuccinamid leicht in Succinimid und Bernsteinsäure über.

Von den zur Bernsteinsäure in naher Beziehung stehenden Säuren, der Aepfel- und Weinsäure, sind folgende Amide und phenylirte Abkömmlinge derselben dargestellt:

Malamid [3]), Amid der Aepfelsäure, $C_4H_8N_2O_3 = C_2H_3OH \begin{cases} CONH_2 \\ CONH_2 \end{cases}$ (isomer mit Asparagin), wird durch Sättigen von Aepfelsäureäthyläther mit Ammoniakgas gewonnen; die alkoholische Lösung der ausgeschiedenen Krystalle wird noch einmal mit Ammoniak gesättigt, um den zuerst entstandenen Malaminsäure-Aether, $C_2H_3OH \begin{cases} CONH_2 \\ COOC_2H_5 \end{cases}$, in Malamid überzuführen. Dieses bildet rectanguläre Prismen. Das Malimid ist nicht bekannt, wohl aber sein phenylirtes Derivat (s. unten). Durch Erhitzen des sauren äpfelsauren Ammons entsteht Fumarimid (s. S. 596).

Diphenylmalamid, Malanilid [4]), $C_2H_3OH \begin{cases} CONHC_6H_5 \\ CONHC_6H_5 \end{cases}$, bildet farblose, bei 175° unter partieller Zersetzung schmelzende Krystalle, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich; es entsteht neben Phenylmalimid durch längeres Schmelzen von äpfelsaurem Anilin nach der Gleichung:

$$C_2H_3OH \begin{cases} COONH_3C_6H_5 \\ COONH_3C_6H_5 \end{cases} = 2\,H_2O + C_2H_3OH \begin{cases} CONHC_6H_5 \\ CONHC_6H_5 \end{cases}.$$

---

[1]) Laurent u. Gerhardt, Ann. chim. phys. [3], 24, 179. [2]) Gerhardt u. Chiozza, Ann. Chem. Pharm. 90, 103. [3]) Demondesir, Compt. rend. 33, 227. [4]) Arppe, Ann. Chem. Pharm. 96, 106.

Das gleichzeitig gebildete Phenylmalimid, Malanil,

$$\left.\begin{matrix}\left(C_2H_3OH\ \begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)''\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}N,$$

wird aus der Schmelze durch kochendes Wasser ausgezogen; es krystallisirt in sublimirbaren Täfelchen, welche bei 170° schmelzen und in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Das Malanil entsteht aus dem Malanilid durch Austritt eines Molecüls Anilin; ebenso leicht wird es durch Destillation des sauren äpfelsauren Anilins gewonnen. — Durch Kochen mit wässerigem Ammoniak geht das Phenylmalimid in Phenylmalaminsäure (Malanilsäure), $C_2H_3OH\begin{cases}CONHC_6H_5\\COOH\end{cases}$, welche bei 140° schmelzende Nadeln bildet, über.

Tartramid[1]), Weinsäureamid, $C_2H_2(OH)_2\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\end{cases}$, bildet Nadeln, welche optisch rechtsdrehend sind, auch rechtsseitig ausgebildete hemiedrische Flächen besitzen; es wird durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Weinsäure-Aethyläther mit Ammoniak erhalten. Tartramid zeigt die Neigung, sich mit Metalloxyden, z. B. Quecksilberoxyd, zu verbinden.

Antiweinsäureamid, dem Tartramid isomer, analog dargestellt, ist diesem ähnlich, jedoch liegen die hemiedrischen Flächen entgegengesetzt; die Krystalle sind in gleichem Grade linksdrehend, wie die des Tartramids rechtsdrehend sind.

Phenylirte Abkömmlinge des Tartramids und des bisher nicht dargestellten Tartrimids werden durch Erhitzen von weinsaurem Anilin auf 150° gewonnen, und zwar entstehen gleichzeitig Phenyltartrimid und Diphenyltartramid[2]). Ersteres wird aus der geschmolzenen Masse durch kochendes Wasser ausgezogen, letzteres dann aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Diphenyltartramid, Tartranilid, $C_2H_2(OH)_2\begin{cases}CONHC_6H_5\\CONHC_6H_5\end{cases}$, bildet perlmutterglänzende Nadeln, ist in Wasser unlöslich, nicht ohne Zersetzung bei hoher Temperatur schmelzbar; durch Alkalien wird es nicht zersetzt.

Phenyltartrimid, Tartranil, $\left.\begin{matrix}\left(C_2H_2(OH)_2\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\right)''\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt in perlglänzenden Blättchen, welche bei 230° schmelzen und zugleich

---

[1]) Grote, Ann. Chem. Pharm. 130, 202. Pasteur, Ann. chim. phys. [3] 38, 445. 466. [2]) Arppe, Ann. Chem. Pharm. 93, 352.

Digitized by Google

Zersetzung erleiden. Durch Kochen mit Ammoniak bildet sich Phenyltartraminsäure, $C_2H_2(OH)_2 \begin{cases} CONHC_6H_5 \\ COOH \end{cases}$, eine wohlcharakterisirte einbasische Säure.

Das Amid der Brenzweinsäure, der nächsten Homologen der Bernsteinsäure, ist bis jetzt nicht dargestellt. Durch Erhitzen des neutralen brenzweinsauren Ammons geht dieses in das saure Salz über, welches, stärker (über 150°) erhitzt, unter Verlust von Wasser in Brenzweinsäureimid umgewandelt wird; letzteres destillirt dann über.

Brenzweinsäureimid [1]), Pyrotartrimid, $\left.\begin{matrix} \left(C_3H_6 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right)'' \\ H \end{matrix}\right\} N$, aus dem Destillat (s. oben) durch Umkrystallisiren mit wenig Wasser gewonnen bildet farblose glänzende Nadeln, welche in Wasser mit saurer Reaction, sowie auch in Aether löslich sind; es schmilzt bei 66°, beginnt schon nahe über 100° zu sublimiren und siedet bei 280° unter partieller Zersetzung.

Phenylpyrotartrimid [2]), Pyrotartranil, $\left.\begin{matrix} \left(C_3H_6 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right) \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N$, durch Schmelzen von 2 Thln. Brenzweinsäure mit 1 Thl. Anilin und Ausziehen der Masse mit kochendem Wasser gewonnen, bildet kleine, bei 98° schmelzende, bei etwa 140° sublimirende Nadeln. Durch längeres Kochen mit Alkalien entsteht durch Aufnahme eines Molecüls Wasser Phenylpyrotartraminsäure, $C_3H_6 \begin{cases} CONHC_6H_5 \\ COOH \end{cases}$.

Durch Auflösen von Phenylpyrotartrimid in concentrirtester Salpetersäure entsteht Nitrophenylpyrotartrimid, (Pyrotartronitranil), $\left.\begin{matrix} \left(C_3H_6 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right) \\ C_6H_4NO_2 \end{matrix}\right\} N$, welches aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 155° krystallisirt. Durch Alkalien wird dasselbe unter Bildung von Paranitranilin (vergl. S. 153) und Brenzweinsäure zersetzt.

Adipinimid [3]), $\left.\begin{matrix} \left(C_4H_8 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right) \\ H \end{matrix}\right\} N$, entsteht durch Erhitzen von adipinsaurem Ammon unter Verlust von Wasser und Ammoniak; es bildet bei 165° schmelzende Krystalle.

Das Amid der Adipinsäure ist bislang nicht bekannt; dagegen sind die Amide der beiden, von der Adipinsäure sich ableitenden, isomeren Säuren: der Schleim- und der Zuckersäure, $C_4H_4(OH)_4 \begin{cases} COOH \\ COOH \end{cases}$, dargestellt.

---

[1]) Arppe, Ann. Chem. Pharm. 87, 228. [2]) Arppe, daselbst 90, 138.
[3]) Arppe, Jahresber. d. Chem. 1864, 378.

Schleimsäureamid[1]), Mucamid, $C_4H_4(OH)_4 \begin{cases} CONH_2 \\ CONH_2 \end{cases}$, wird durch Digestion wässerigen Ammoniaks mit dem Aethyläther der Schleimsäure gewonnen; es bildet, aus heissem Wasser krystallisirt, farblose rhombische Octaëder, ist in Alkohol und Aether unlöslich. Durch Erhitzen mit Wasser auf 120° geht Mucamid unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser in schleimsaures Ammon über. Wird das letztere für sich erhitzt, so entsteht das Amid einer ungesättigten einbasischen Säure, der Brenzschleimsäure; dasselbe wird auch durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Schleimsäureäther[2]) bei 110° im geschlossenen Rohr, sowie von Ammoniakgas[3]) auf das Chlorid der Brenzschleimsäure erhalten. Das Brenzschleimsäureamid[4]), Pyromucamid, $\left.\begin{matrix} (C_4H_3O)'CO \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, krystallisirt in weissen Warzen; es ist in Wasser, auch Alkohol löslich, schmilzt bei 132°, sublimirt jedoch schon gegen 100° in feinen Nadeln.

Zuckersäureamid[5]), Saccharamid, $C_4H_4(OH)_4 \begin{cases} CONH_2 \\ CONH_2 \end{cases}$, isomer mit Mucamid, durch Einleiten von Ammoniakgas in eine ätherische, mit wenig Alkohol versetzte, Lösung von Zuckersäureäther gewonnen, krystallisirt aus warmem Wasser in flachen bei 125° schmelzenden Säulen; es ist in Alkohol und Aether kaum löslich.

Korksäureamid[6]), Suberamid, $C_8H_{16}O_2N_2 = C_6H_{12} \begin{cases} CONH_2 \\ CONH_2 \end{cases}$, ist durch Behandeln von Korksäuremethyläther mit wässerigem Ammoniak als weisse krystallinische, aus heissem Alkohol umkrystallisirbare Masse dargestellt worden.

Diphenylkorksäureamid, Suberanilid[7]),

$$C_6H_{12} \begin{cases} CONHC_6H_5 \\ CONHC_6H_5 \end{cases},$$

krystallisirt aus heissem Alkohol in perlglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 183° und ist in Wasser unlöslich; zu seiner Darstellung schmilzt man gleiche Volume von Anilin und geschmolzener Korksäure einige Zeit und krystallisirt dann aus Alkohol um; in der Mutterlauge ist die gleichzeitig entstandene Suberanilsäure, $C_6H_{12} \begin{cases} CONHC_6H_5 \\ COOH \end{cases}$, enthalten.

Sebacinamid (Sebamid)[8]), $C_8H_{16} \begin{cases} CONH_2 \\ CONH_2 \end{cases}$, bildet harte, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Körner, ist in kaltem Wasser kaum,

---

[1]) Malaguti, Compt. rend. 22, 854. [2]) Schwanert, Ann. Chem. Pharm. 116, 281. [3]) Lies-Bodart, daselbst 100, 327. [4]) Isomer mit Carbopyrrholsäure s. dies Lehrb. II, 677. [5]) Heintz, Pogg. Ann. 106, 93. [6]) Laurent, Journ. pr. Chem. 27, 313. [7]) Laurent u. Gerhardt, Ann. Chem. Pharm. 68, 30. [8]) Rowney, Journ. pr. Chem. 55, 325 u. Carlet, daselbst 60, 181.

Digitized by Google

in heissem, sowie in Alkohol ziemlich löslich; es wird durch längere Einwirkung von Ammoniak auf Sebacinsäuremethyl- oder -äthyläther (s. dies Lehrb. II, 560) dargestellt.

Ein Derivat des Amids einer kohlenstoffreicheren Säure, der Roccellsäure, $C_{15}H_{30}\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$, ist bekannt: Roccellanilid, Roccelldiphenylamid[1]), $C_{15}H_{30}\begin{cases}CONHC_6H_5\\CONHC_6H_5\end{cases}$; es wird durch Erhitzen der Roccellsäure mit überschüssigem Anilin auf 180 bis 200° gewonnen; aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, bildet es farblose bei 55° schmelzende, in Wasser unlösliche Blättchen.

Amide von zweibasischen Säuren der allgemeinen Formel: $C_nH_{2n-2}(COOH)_2$.

Von dem ersten Repräsentanten dieser Reihe, der Fumarsäure, $C_2H_2\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$, ist sowohl das Amid, wie das Imid, dargestellt, während die Derivate der isomeren Maleïnsäure noch nicht bekannt sind.

Fumaramid[2]), $C_2H_2\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\end{cases}$, entsteht durch längere Berührung von Fumarsäureäthyläther mit wässerigem Ammoniak; das in Schuppen abgeschiedene Amid wird aus heissem Wasser umkrystallisirt; es ist in kaltem Wasser und Alkohol unlöslich. Durch längeres Kochen mit Wasser wird Fumaramid in fumarsaures Ammon umgewandelt.

Fumarimid[3]), $C_4H_3O_2N = \left.\begin{matrix}\left(C_2H_2\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)''\\H\end{matrix}\right\}N$, bildet sich durch Erhitzen des sauren äpfelsauren Ammons auf 180° nach der Gleichung:

$$C_2H_3OH\begin{cases}COONH_4\\COOH\end{cases} = 3H_2O + \left.\begin{matrix}\left(C_2H_2\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgekocht, und aus der Lösung nach Zusatz von Säuren das nicht näher beschriebene Fumarimid abgeschieden.

Von der Citracon- und Itaconsäure, $C_3H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$, sind amidartige Derivate bekannt, während entsprechende Abkömmlinge der iso-

---

[1]) Hesse, Ann. Chem. Pharm. 117, 342. [2]) Hagen, daselbst 38, 275. [3]) Wolff, daselbst 75, 293.

Digitized by Google

meren Mesaconsäure nicht gewonnen werden konnten. Als Citraconamid ist, wohl irrthümlicherweise, die, durch Erhitzen von Citraconsäureanhydrid im Ammoniakstrom entstehende, gelbe hygroskopische Masse betrachtet worden. Citraconimid[1]), $\left.\begin{matrix}\left(C_3H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\\H\end{matrix}\right\}N$, wird als gelbe, blasige Masse durch Erhitzen von citraconsaurem Ammon auf 180° gewonnen.

Phenylcitraconimid, Citraconanil, $\left.\begin{matrix}\left(C_3H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)''\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N$, bildet farblose, bei 96° schmelzende sublimirbare Nadeln von Rosengeruch; es entsteht durch Erhitzen von Citraconanhydrid oder Citraconsäurehydrat mit Anilin, wie auch durch starkes Erhitzen von mesaconsaurem Anilin auf 240°. Das Phenylcitraconimid löst sich unverändert in concentrirter Schwefelsäure; durch Eintragen desselben in ein Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure und Eingiessen der Lösung in Wasser erhält man Dinitrophenylcitraconimid, $\left.\begin{matrix}\left(C_3H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\\C_6H_3(NO_2)_2\end{matrix}\right\}N$, welches aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirt.

Diphenylitaconamid, Itaconanilid, $C_3H_4\begin{cases}CONHC_6H_5\\CONHC_6H_5\end{cases}$, wird durch Erhitzen von Itaconsäure mit überschüssigem Anilin auf 182° als sublimirbare, bei 185° schmelzende Krystallmasse gewonnen. Bei Anwendung von weniger Anilin und stärkerem Erhitzen entsteht Citraconanil (s. oben) neben Citraconsäure.

Ihrer Zusammensetzung nach kann die Camphersäure,

$$C_8H_{14}\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases},$$

als eine der Fumarsäure homologe Verbindung betrachtet werden. Ihr Amid ist noch nicht rein dargestellt. Das Camphorimid[2]) dagegen, $\left.\begin{matrix}\left(C_8H_{14}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)''\\H\end{matrix}\right\}N$, wird durch Erhitzen von Camphoraminsäure (s. dies Lehrb. II, 587), $C_8H_{14}\begin{cases}CONH_2\\COOH\end{cases}$, oder von deren Ammonsalz erhalten; es ist eine farblose glasige Masse, welche allmälig krystallinisch wird und ohne Zersetzung destillirt werden kann.

---

[1]) Gottlieb, Ann. Chem. Pharm. 77, 274. [2]) Malaguti, Ann. chim. phys. [2] 64, 162. Laurent u. Gerhardt, Ann. Chem. Pharm. 60, 326.

Digitized by Google

Phenylcamphorimid[1]), Camphoranil, $\left(C_8H_{14}\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\left.\begin{matrix}\\ \\ C_6H_5\end{matrix}\right\}N$, bildet aus Alkohol oder Aether krystallisirt, sublimirbare, bei 116° schmelzende Nadeln; es wird durch Erhitzen von saurem camphersaurem Anilin oder von Camphersäureanhydrid mit Anilin gewonnen. Alkalien in alkoholischer Lösung führen das Imid in Phenylcamphoraminsäure (Camphoranilsäure), $C_8H_{14}\begin{cases}CONHC_6H_5\\COOH\end{cases}$, über.

Von den Amiden zweibasischer aromatischer Säuren, deren Anfangsglieder die drei isomeren Phtalsäuren sind, hat man bisher nur wenige Abkömmlinge dargestellt. Das Amid der (Ortho-) Phtalsäure, $C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\end{cases}$, ist nicht bekannt.

Ortho-Phtalimid[2]), $\left(C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)''\left.\begin{matrix}\\ \\ H\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt aus Aether in farblosen, sechsseitigen Säulen; es ist in kaltem Wasser gar nicht, in Alkohol ziemlich löslich, lässt sich sublimiren und schmilzt[3]) bei 227°. Das Phtalimid wird dargestellt durch Destillation von saurem phtalsaurem oder von phtalaminsaurem Ammon (s. dies Lehrb. II, 608), welche Salze unter Verlust von Wasser, resp. Ammoniak und Wasser in Phtalimid übergehen:

$$C_6H_4\begin{cases}COOH\\COONH_4\end{cases} = 2H_2O + \left(C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\left.\begin{matrix}\\ \\ H\end{matrix}\right\}N.$$

$$C_6H_4\begin{cases}CONH_2\\COONH_4\end{cases} = NH_3 + H_2O + \left(C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\left.\begin{matrix}\\ \\ H\end{matrix}\right\}N.$$

Das Phtalimid besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure, wie die früher beschriebenen Imide; seine Silberverbindung, $\left(C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\left.\begin{matrix}\\ \\ Ag\end{matrix}\right\}N$, bildet Krystallschuppen.

Phenylphtalimid[4]), $\left(C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\left.\begin{matrix}\\ \\ C_6H_5\end{matrix}\right\}N$, durch Zusammenschmelzen von Phtalsäure und Anilin entstehend und durch Sublimation, sowie Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt, bildet farblose, bei 203°

---

[1]) Laurent u. Gerhardt, Ann. Chem. Pharm. 68, 35. [2]) Laurent, Ann. chim. phys. [2] 61, 121. [3]) Michaël, Berl. chem. Ges. 10, 579. [4]) Laurent u. Gerhardt, Ann. chim. phys. 24, 189.

Digitized by Google

schmelzende Nadeln, welche leicht sublimiren; es wird durch Kochen mit wässerigem Ammoniak in Phenylphtalaminsäure, $C_6H_4\begin{cases}CONHC_6H_5\\COOH\end{cases}$, übergeführt.

Paratolylphtalimid[1]), $\left.\begin{matrix}\left(C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)\\C_6H_4CH_3\end{matrix}\right\}N$, durch Schmelzen und Destillation gleicher Molecüle Phtalsäure und Paratoluidin dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 200°; es ist gleich dem Phenylphtalimid in Wasser unlöslich.

Amide oder Imide der beiden isomeren Phtalsäuren, sowie homologer zweibasischer Säuren sind bislang nicht beschrieben.

Thiodiamide oder schwefelhaltige Amide zweibasischer Säuren.

Die Zahl der hier abzuhandelnden Verbindungen ist eine geringe; gleich den früher beschriebenen Thioamiden (S. 498 ff.) entstehen dieselben durch Vereinigung von Schwefelwasserstoff mit Cyanverbindungen; aus dem Cyan[2]) selbst entstehen, je nachdem 1 Mol. oder 2 Mol. Schwefelwasserstoff addirt werden, zwei Verbindungen, welche als Thioamide aufgefasst werden können. Flaveanwasserstoff von Gay-Lussac (1815) beobachtet, bildet sich bei der Einwirkung feuchten Schwefelwasserstoffs auf überschüssiges Cyan nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix} + H_2S = \left.\begin{matrix}CNCS\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Man kann diese Verbindung, welche gelbe, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Nadeln bildet, als Thioamid der für sich unbekannten Cyankohlensäure betrachten.

Die zweite aus Cyan entstehende Verbindung ist als Rubeanwasserstoff beschrieben; sie bildet sich nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix} + 2H_2S = \begin{matrix}CSH_2N\\CSH_2N\end{matrix},$$

ist also nichts anderes, als zweifach geschwefeltes Oxamid oder Dithioxamid. Dasselbe wird in orangerothen, in Wasser und Alkohol löslichen Krystallen gewonnen, wenn man überschüssigen Schwefelwasserstoff und Cyangas in Alkohol zusammenleitet.

Monothioxamid, Sulfoxamid[3]), $\begin{matrix}CONH_2\\CSNH_2\end{matrix}$, welches zwischen Oxamid und Dithioxamid steht, wird in gelben Nadeln abgeschieden, wenn zu

---

[1]) Michaël, Berl. chem. Ges. 10, 579. [2]) Wöhler, Pogg. Ann. 3, 177. Völkel, Ann. Chem. Pharm. 38, 314. [3]) Weddige, Journ. pr. Chem. [2] 9, 137.

einer alkoholischen Lösung von Sulfoxaminsäureäther[1], $\begin{matrix} CSNH_2 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$, alkoholisches Ammoniak gesetzt wird. Ein Ueberschuss des letzteren, sowie längere Berührung der Krystalle mit Ammoniak ist zu vermeiden, da leicht Zersetzung erfolgt. Das Thioxamid ist in Wasser und Aether wenig löslich, in heissem Alkohol löst es sich leicht.

Wirken statt Ammoniak Aminbasen in alkoholischer Lösung auf Sulfoxaminsäureäther ein, so entstehen Derivate des Sulfoxamids: bei Anwendung von Methylamin die Verbindung $\begin{matrix} CONHCH_3 \\ CSNH_2 \end{matrix}$, welche in gelben Nadeln krystallisirt, durch Einwirkung von Aethylamin das entsprechende Aethylthioxamid, endlich mittelst Anilins das, in tief gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 132° krystallisirende Phenylthioxamid,

$$\begin{matrix} CONHC_6H_5 \\ CSNH_2 \end{matrix}.$$

Triamide und Abkömmlinge derselben.

Von den hierher gehörigen Verbindungen sind namentlich die phenylhaltigen Derivate der Aconit- und Citronensäure-Amide genauer untersucht.

Aconitodianil[2]), $C_{18}H_{14}O_3N_2 = C_3H_3 \begin{cases} \left.\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\} NC_6H_5 \\ CONHC_6H_5 \end{cases}$, krystallisirt in feinen strohgelben Nadeln, welche in Wasser gar nicht, in Alkohol, selbst heissem, nur schwer löslich sind. Das Aconitodianil kann durch längeres Erhitzen von Aconitsäure mit Anilin (3 Mol.) auf 140° dargestellt werden; die geschmolzene Masse wird zur Entfernung des unangegriffenen Anilins mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, dann mit kaltem Alkohol gewaschen, endlich mit siedendem behandelt. Bei dem Erhitzen entsteht wahrscheinlich zuerst das Aconitanilid,

$$C_3H_3 \begin{cases} CONHC_6H_5 \\ CONHC_6H_5, \\ CONHC_6H_5 \end{cases}$$

welches unter Austritt eines Molecüls Anilin in Aconitodianil übergeht.

---

[1]) Derselbe wird durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cyankohlensäureäther dargestellt: $CNCOOC_2H_5 + H_2S = \begin{matrix} CSNH_2 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$.

[2]) Pebal, Ann. Chem. Pharm. 98, 79.

Das letztere kann auch gewonnen werden durch vorsichtige Einwirkung von Anilin auf das mittelst Fünffach-Chlorphosphor aus Citronensäure erhaltene Product (s. dies Lehrb. II, 630).

Aconitomonanilsäure [1]), $C_{12}H_9O_4N = C_3H_3 \begin{cases} \left.\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\} NC_6H_5 \\ COOH \end{cases}$, bildet kleine gelbe, in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leicht lösliche Nadeln, ist eine einbasische Säure. Sie wird durch Zersetzung des Productes der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Citranilsäure (s. folg. S.) mittelst Wassers dargestellt.

Citramid [2]), Triamid der Citronensäure,

$$C_6H_{11}O_4N_3 = C_3H_4OH \begin{cases} CONH_2 \\ CONH_2, \\ CONH_2 \end{cases}$$

bildet in Wasser kaum lösliche weisse Krystalle; es wird durch Behandeln von Citronensäure-Methyl- oder Aethyläther (s. dies Lehrb. II, 638) mit alkoholischem Ammoniak dargestellt.

Phenylhaltige Abkömmlinge entstehen durch Erhitzen des neutralen, sowie der beiden sauren Anilinsalze der Citronensäure.

Citranilid [3]), Triphenylcitramid,

$$C_{24}H_{23}O_4N_3 = C_3H_4OH \begin{cases} CONHC_6H_5 \\ CONHC_6H_5, \\ CONHC_6H_5 \end{cases}$$

krystallisirt in feinen gestreiften Prismen, ist in Wasser kaum, in Alkohol ziemlich löslich.

Zu seiner Darstellung erhitzt man Citronensäure mit überschüssigem Anilin einige Zeit auf 150°; die entstandene braunrothe Masse wird mit Wasser ausgekocht, aus dem Rückstande durch siedenden Alkohol das Citranilid ausgezogen. Wird dieses mit wässerigem Ammoniak [4]) im geschlossenen Rohr auf 165° erhitzt, so entsteht das Ammoniaksalz der Diphenylcitraminsäure (Citrodianilsäure), $C_3H_4OH \begin{cases} CONHC_6H_5 \\ CONHC_6H_5, \\ COOH \end{cases}$ welche Säure aus Alkohol in seideglänzenden, bei 153° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Citrodianil [5]), Citranilimid,

$$C_{18}H_{16}O_4N_2 = C_3H_4OH \begin{cases} \left.\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\} (NC_6H_5)'', \\ CONHC_6H_5 \end{cases}$$

bildet farblose, sechsseitige Tafeln; es entsteht neben Citranilid (s. oben),

---

[1]) Pebal, Ann. Chem. Pharm. **98**, 83. [2]) Demondesir, Compt. rend. **33**, 227. [3]) Pebal, Ann. Chem. Pharm. **82**, 86 u. **98**, 67. [4]) Pebal, daselbst **98**, 90. [5]) Pebal, daselbst **82**, 88.

und zwar bildet es sich aus dem einfach-sauren citronensauren Anilin unter Wasserverlust:

$$C_3H_4OH \begin{cases} COONH_3C_6H_5 \\ COONH_3C_6H_5 \\ COOH \end{cases} = 3\,H_2O + C_3H_4OH \begin{cases} \left.\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\} NC_6H_5 \\ CONHC_6H_5 \end{cases}.$$

Das **Citrodianil** wird auch durch Erhitzen der oben erwähnten Diphenylcitraminsäure unter Austritt eines Molecüls Wasser gebildet. Durch Kochen mit concentrirtem wässerigem Ammoniak wird das Citrodianil allmälig unter Eliminirung des Anilids in **Monophenylcitraminsäure** (Citranilsäure), $C_3H_4OH \begin{cases} \left.\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\} NC_6H_5 \\ COOH \end{cases}$, umgewandelt. Aus dieser kann durch Einwirkung von überschüssigem Anilin wieder Citrodianil gewonnen werden:

$$C_3H_4OH \begin{cases} \left.\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\} NC_6H_5 \\ COOH \end{cases} + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = H_2O + C_3H_4OH \begin{cases} \left.\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\} NC_6H_5 \\ CONHC_6H_5 \end{cases}.$$

Amide von höher basischen Säuren sind nicht bekannt; dagegen existiren Derivate der **Mellithsäure**, welche in nächster Beziehung zu dem noch unbekannten Mellithamid stehen: das **Paramid** und die **Euchronsäure**; beide sind schon im 2. Bande dieses Lehrbuchs S. 709 und 712 ausführlich beschrieben. Für die Euchronsäure ist die richtige empirische Formel gebraucht; dem **Paramid** ist nach der damals üblichen Formel der Mellithsäure die Zusammensetzung $C_8H_2O_4N_2$ (nach neuen Atomgewichten), zugeschrieben. Seitdem man die **Mellithsäure** als **Benzolhexacarbonsäure**, $C_6(COOH)_6$, betrachtet, erscheinen die beiden stickstoffhaltigen Verbindungen als **Imide** der Mellithsäure: Das durch Erhitzen des mellithsauren Ammons entstehende **Paramid** ist Mellithtriimid $= C_6 \left(\left.\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\} NH\right)_3''$; man kann sich vorstellen, dass sich zuerst das wahre Amid der Mellithsäure, $C_6(CONH_2)_6$, bildet, welches dann unter Verlust von 3 Mol. Ammoniak in Paramid übergeht. Das gleichzeitig entstandene Ammonsalz der Euchronsäure ist als Zwischenproduct aufzufassen oder ist erst secundär aus dem Paramid erzeugt. Nach ihren Reactionen ist die Euchronsäure eine Mellithdiimiddicarbonsäure $= C_6 \begin{cases} \left(\left.\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\} NH\right)_2'' \\ (COOH)_2 \end{cases}$. Ihre Entstehung aus dem **Paramid** durch Einwirkung von Alkalien wird erläutert durch die Gleichung:

$$C_6 \left(\left.\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\} NH\right)_3'' + 2\,H_2O = NH_3 + C_6 \begin{cases} \left(\left.\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\} NH\right)_2'' \\ (COOH)_2 \end{cases}.$$

Digitized by Google

Sulfonsäureamide.

In derselben Weise, wie durch den Eintritt des Radicals einer einbasischen Carbonsäure, R'COOH, an die Stelle eines Atoms Wasserstoff im Ammoniak ein primäres Amid entsteht (vergl. S. 437), so wird durch Substitution des Wasserstoffs mittelst eines Sulfonsäureradicals [1]), ein primäres Sulfonamid erzeugt: z. B. Phenylsulfonamid, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5SO_2)' \\ H_2\end{matrix}\right\} N$, das Amid der Phenylsulfonsäure. Der Wasserstoff des Amids ist durch Radicale substituirbar; auch der des Säureradicals kann durch Atome einfacher, wie zusammengesetzter Radicale ersetzt werden. — Diamide mit den Radicalen der Disulfonsäuren sind nur in geringer Zahl bekannt. Die meisten der hier abzuhandelnden Sulfonamide werden durch Einwirkung von Ammoniak auf die Chloride der Sulfonsäuren dargestellt.

Unsere Kenntniss beschränkt sich fast ausschliesslich auf die Amide der kohlenstoffreicheren Sulfonsäuren, namentlich auf das Phenylsulfonamid und dessen Derivate im weitesten Sinne.

Von den kohlenstoffärmeren Sulfonamiden ist hier das Isäthionsäureamid [2]), Oxyäthylsulfonamid, $\left.\begin{matrix}C_2H_4OHSO_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N$, zu erwähnen. Dasselbe ist isomer mit Taurin (s. dies Lehrb. II, S. 768), welches Amidoäthylsulfonsäure ist. Das Isäthionamid bildet warzenförmige, bei 190 bis 193° schmelzende Krystalle, löst sich sehr leicht in Wasser, kaum in Alkohol; es wird durch mehrstündiges Erhitzen von isäthionsaurem Ammon auf 230 bis 240° dargestellt und bildet sich nach der Gleichung:

$$C_2H_4OHSO_2ONH_4 = H_2O + \left.\begin{matrix}C_2H_4OHSO_2 \\ H_2\end{matrix}\right\} N.$$

Phenylsulfonamid [3]), (Benzolsulfamid, Sulfobenzolamid),

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5SO_2) \\ H_2\end{matrix}\right\} N.$$

Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden, bei 149° schmelzenden Blättchen, ist kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether

---

1) Ueber Sulfonsäuren s. Lehrb. II, 741 ff. 2) Seyberth, Berl. chem. Ges. 7, 391. 3) Von Gerhardt u. Chancel entdeckt, Ann. Chem. Pharm. 87, 296.

Digitized by Google

löslich. Zu seiner Darstellung wird Phenylsulfonchlorid (s. Lehrb. II, 789) oder das -bromid mit wässerigem Ammoniak oder festem kohlensaurem Ammon zersetzt: $C_6H_5SO_2Cl + 2H_3N = \left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N + H_4NCl$. Durch kaltes Wasser wird der gebildete Salmiak gelöst, das zurückbleibende Amid sodann durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Auch durch Erhitzen des benzolsulfonsauren Ammoniaks [1]) entsteht das Phenylsulfonamid in geringer Menge nach der Gleichung:

$$C_6H_5SO_2ONH_4 = H_2O + \left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N.$$

Das Phenylsulfonamid besitzt schwach saure Eigenschaften: ein Wasserstoffatom ist durch Metalle ersetzbar; die auf diese Weise entstehenden Salze sind jedoch ziemlich unbeständig. Die Kaliumverbindung bildet sich beim Erhitzen des Amids mit Kalilauge auf 150°; sie ist aber nicht rein dargestellt. Das Silbersalz, $\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\Ag\\H\end{matrix}\right\}N$, wird beim Vermischen der alkoholisch-ammoniakalischen Amidlösung mit salpetersaurem Silber als weisser krystallinischer Niederschlag gewonnen. — Die durch Eintritt von Radicalen an Stelle des einen oder beider Amidwasserstoffatome entstehenden Derivate des Phenylsulfonamids sind unten beschrieben.

Durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf das Amid entsteht eine phosphorhaltige Verbindung [2]), $C_6H_5SO_2NH(PCl_2)'$, welche aus wasserfreiem Aether in glänzenden, bei 131° schmelzenden Krystallen gewonnen wird: sie bildet sich nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N + PCl_5 = C_6H_5SO_2NH(PCl_2) + Cl_2 + HCl.$$

Durch Einwirkung von Wasser oder Ammoniak wird das Phenylsulfonamid sofort regenerirt.

Substitutionsproducte des Phenylsulfonamids.

Phenylsulfonanilid [3]), $\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt in grossen, bei 110°, unter Wasser schon bei 100° schmelzenden Prismen, ist kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich; es bildet sich durch Ein-

---

[1]) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. 140, 294. [2]) Wichelhaus, Berl. chem. Ges. 2, 502. Die früheren Angaben Gerhardt's (Ann. Chem. Pharm. 108, 220) sind als unrichtig erkannt. [3]) Biffi, Ann. Chem. Pharm. 91, 107. Gericke, daselbst 100, 217.

Digitized by Google

wirkung von Anilin auf Phenylsulfonchlorid und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Durch Erhitzen von Phenylsulfonanilid mit Fünffach-Chlorphosphor [1]) auf 100° entsteht unter Bildung von Salzsäure und Dreifach-Chlorphosphor Phenylsulfonchloranilid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_4Cl \\ H \end{matrix}\right\} N$, welches in glänzenden, bei 121° schmelzenden Pyramiden gewonnen wird. Die beiden lose gebundenen Chloratome des Phosphorchlorids wirken bei dieser Reaktion substituirend, wie freies Chlor:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N + (PCl_3)Cl_2 = HCl + PCl_3 + \left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_4Cl \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Phenylsulfonparatoluidid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_4CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} N$, durch Einwirkung von Paratoluidin auf Phenylsulfonchlorid erhalten, bildet schöne, bei 120° schmelzende Krystalle.

Auch durch Säureradicale kann das eine oder die beiden Amidwasserstoffatome ersetzt werden:

Phenylsulfonbenzoylamid [2]) (Benzoylsulfobenzolamid),

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5CO \\ H \end{matrix}\right\} N,$$

durch Erhitzen gleicher Molecüle Phenylsulfonamid und Benzoylchlorid bei 150° und Umkrystallisiren des Products aus siedendem Alkohol dargestellt, bildet glänzende, sich durchkreuzende Nadeln vom Schmelzpunkt 143°; es ist in Wasser, sowie in kaltem Aether kaum, in Alkalien leicht löslich und besitzt saure Eigenschaften. Sein Silbersalz, $\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5CO \\ Ag \end{matrix}\right\} N$, entsteht beim Vermischen der ammoniakalischen Lösung des Amids mit salpetersaurem Silber als weisser Niederschlag, welcher aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirt. — Durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf das Phenylsulfonbenzoylamid entsteht eine eigenthümliche Verbindung, $\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ (C_6H_5CCl)'' \end{matrix}\right\} N$, nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5CO \\ H \end{matrix}\right\} N + PCl_5 = POCl_3 + HCl + \left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ (C_6H_5CCl)'' \end{matrix}\right\} N.$$

---

1) Wallach und Huth, Berl. chem. Ges. 9, 426. 2) Gerhardt und Chiozza, Compt. rend. 37, 186. 38, 457. A. Wolkow, Berl. chem. Ges. 5, 139.

Digitized by Google

Dieser Körper, welcher aus Aether in Blättchen vom Schmelzpunkt 75° krystallisirt, ist ziemlich unbeständig; durch Wasser wird das ursprüngliche Amid regenerirt; durch die Einwirkung von kohlensaurem Ammon bildet sich ein neues Amid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5C(NH_2) \end{matrix}\right\} N$.

Aus dem Silbersalz des Phenylsulfonbenzoylamids können durch Einwirkung von Säurechloriden Verbindungen gewonnen werden, welche als Phenylsulfonamid aufzufassen sind, in dem die beiden Amid-Wasserstoffatome durch Säureradicale substituirt sind: Durch Chloracetyl entsteht das Phenylsulfonbenzoylacetylamid, welches nicht näher beschrieben ist, durch Benzoylchlorid das Phenylsulfondibenzoylamid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ (C_6H_5CO)_2 \end{matrix}\right\} N$, welches aus Aether in glänzenden, bei 120° schmelzenden Säulen krystallisirt.

Phenylsulfoncumylamid[1]), $\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_9H_{11}CO \\ H \end{matrix}\right\} N$, durch Erhitzen von Phenylsulfonamid und Cumylchlorid dargestellt, krystallisirt in rectangulären, bei 164° schmelzenden Säulen, ist in Wasser nicht, in Alkohol leicht löslich; es ist gleich der Benzoylverbindung (s. oben) eine einbasische Säure, bildet ein gut krystallisirendes Silbersalz.

Diphenylsulfonamid, $\left.\begin{matrix} (C_6H_5SO_2)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$, wird durch gelindes Erwärmen von Silberphenylsulfonamid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ Ag \\ H \end{matrix}\right\} N$, mit Phenylsulfonchlorid und Ausziehen der Masse mit Aether in Krystallen gewonnen.

Die zwei Wasserstoffatome des Phenylsulfonamids können auch durch das Radical einer zweibasischen Säure ersetzt werden: Phenylsulfonsuccinamid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ \left(C_2H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right)'' \end{matrix}\right\} N$, bildet aus Alkohol lange Nadeln; es entsteht durch Einwirkung von Succinylchlorid auf Phenylsulfonamid.

Abkömmlinge des Phenylsulfonamids, welche durch Substitution des Wasserstoffs im Säureradical entstehen, sind in grosser Zahl bekannt und mehr oder weniger genau untersucht; hier kann es sich nicht um ausführliche Beschreibung, sondern nur um kurze Angabe der wichtigsten Amide handeln.

Die Amide der drei isomeren Monochlorphenylsulfon- sowie der drei Monobrom- und Mononitrophenylsulfonsäuren sind aus den Chloriden derselben dargestellt. In manchen Fällen haben diese Amide in Folge ihrer verschiedenen Löslichkeit ein Mittel zur Reindarstellung der freien Sulfonsäuren dargeboten.

[1]) Gerhardt u. Chiozza, Ann. chim. phys. [2] 46, 151.

Digitized by Google

Das schon länger bekannte Para-Chlorphenylsulfonamid [1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt aus heissem Wasser in vierseitigen rhombischen Säulen vom Schmelzpunkt 144°, ist leicht in Alkohol und Aether löslich; es wird durch Erwärmen des Chlorphenylsulfonchlorids [2]), $C_6H_4ClSO_2Cl$, mit alkoholischem Ammoniak gewonnen; nachdem der zugleich gebildete Salmiak durch kaltes Wasser entfernt ist, wird das Amid durch Umkrystallisiren gereinigt. — Das isomere Orthochlorphenylsulfonamid [3]) krystallisirt in flachen, langgestreckten Blättchen, welche bei 182,5° schmelzen, das Metachlorphenylsulfonamid [4]) in grossen durchsichtigen Tafeln vom Schmelzpunkt 148°.

Orthobromphenylsulfonamid [5]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4BrSO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt in spröden, bei 186° schmelzenden Nadeln und ist in Wasser, auch in Alkohol schwer löslich. — Parabromphenylsulfonamid [6]) bildet, aus Wasser oder Weingeist krystallisirt, flache, zwischen 160 und 161° schmelzende Nadeln, Metabromphenylsulfonamid [7]) aus heissem Wasser glänzende Blättchen, aus Alkohol kurze Prismen vom Schmelzpunkt 153 bis 154°.

Das Orthonitrophenylsulfonamid [8]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4(NO_2)SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt in feinen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 186°, ist schwer in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol löslich. Die isomere Paraverbindung [9]) ist viel leichter, als jenes, in Wasser löslich und bildet feine, bei 131° schmelzende Nadeln; das Metanitrophenylsulfonamid [10]) krystallisirt ähnlich, besitzt jedoch den Schmelzpunkt 161° und ist in Wasser wenig löslich.

In Bezug auf andere complicirter zusammengesetzte Substitutionsproducte des Phenylsulfonamids sei hier auf die Literatur [11]) verwiesen.

Tolylsulfonamid, Toluolsulfamid, $\left.\begin{matrix}C_6H_4CH_3SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$.

Drei isomere Verbindungen, welche obiger Formel entsprechen, sind dargestellt, das Ortho-, Para- und Meta-Tolylsulfonamid; alle drei sind aus den Chloriden der entsprechenden Tolylsulfonsäuren durch Behandeln mit starkem wässerigem Ammoniak gewonnen. — Orthotolyl-

---

1) Otto u. Brummer, Zeitschr. Chem. 1867. 144. 2) Die zur Gewinnung dieses Chlorids dienende Chlorphenylsulfonsäure wird durch Auflösen von Chlorbenzol in rauchender Schwefelsäure dargestellt. 3) Limpricht, Ann. Chem. Pharm. **180**, 110. 4) Daselbst. 5) Berndsen u. Limpricht, daselbst **177**, 102. 6) Goslich, daselbst **180**, 98. 7) Berndsen, daselbst **177**, 95. 8) Limpricht, daselbst S. 78. 9) Limpricht, daselbst S. 75. 10) Daselbst S. 71. 11) Goslich, daselbst **180**, 100, 104. Lenz, daselbst **181**. 28, 31, 36, 41, 43, 46. Limpricht, daselbst **181**, 202. Bahlmann, daselbst S. 207. Beckurts, daselbst S. 219, 223. 228.

Digitized by Google

sulfonamid [1]), krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Octaëdern vom Schmelzpunkt 153° und ist in Wasser sehr schwer löslich; mit alkoholischem Kali entsteht die Verbindung $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_4CH_3SO_2\\K\\H\end{matrix}\right\}N\right)_2 + H_2O$ in unbeständigen Krystallen.

Paratolylsulfonamid [2]), bildet glänzende, bei 137° schmelzende Blättchen, ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich, besitzt ebenfalls schwach saure Eigenschaften; sein Kaliumsalz,

$$\left.\begin{matrix}C_6H_4CH_3SO_2\\K\\H\end{matrix}\right\}N + H_2O,$$

krystallisirt in seideartigen Nadeln.

Metatolylsulfonamid [3]), krystallisirt, wenn völlig rein, in glänzenden feinen, bei 104 bis 105° schmelzenden Nadeln; die geringsten Verunreinigungen drücken den Schmelzpunkt bedeutend herab.

Die Amidwasserstoffatome in den Tolylsulfonamiden können leicht durch Radicale ersetzt werden; bis jetzt sind nur Derivate der Ortho- und Paraverbindung dargestellt worden: Orthotolylsulfonbenzoylamid [4]), $\left.\begin{matrix}C_6H_4CH_3SO_2\\C_6H_5CO\\H\end{matrix}\right\}N$, durch Erhitzen des Amids mit Benzoylchlorür auf 150° gewonnen, bildet bei 110° schmelzende Täfelchen, ist in Wasser kaum, in Aether leicht löslich; es ist eine Säure, welche wohl charakterisirte Salze bildet. — Das isomere Paratolylsulfonbenzoylamid, ebenso gewonnen, krystallisirt aus siedendem Alkohol in flachen Prismen vom Schmelzpunkt 147° bis 150°, ist in Aether kaum löslich. Das eine Wasserstoffatom ist leicht durch Metalle ersetzbar.

Durch Einwirkung von Succinylchlorid (s. Lehrb. II, S. 530) auf das Paratolylsulfonamid entstehen zwei Verbindungen von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}(C_6H_4CH_3SO_2)\\\left(C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)''\end{matrix}\right\}N$, und $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_4CH_3SO_2\\H\end{matrix}\right\}N\right)_2\left(C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right)''$; in letzterer sind die 2 Atome Wasserstoff durch Metalle substituirbar. Es zeigt sich, dass der schwach saure Charakter der ursprünglichen Sulfonamide durch den Eintritt eines Säureradicals beträchtlich erhöht wird, falls noch Wasserstoff disponibel ist.

Die Zahl der darstellbaren Derivate der Tolylsulfonamide ist eine

---

[1]) A. Wolkow, Zeitschr. Chem. 1870, 321. 577. Hübner, Jahresber. d. Chem. 1871, 673. Beckurts, Berl. chem. Ges. 10, 945. [2]) Wolkow, Zeitschr. Chem. 1870. 323. Daselbst ältere Literatur. [3]) Müller, daselbst 1871, 299. v. Pechmann, Berl. chem. Ges. 7, 718. Beckurts, daselbst 10, 945. [4]) A. Wolkow, Zeitschr. Chem. 1870, S. 579.

Digitized by Google

unübersehbar grosse; wegen des geringen Interesses, welches die bis jetzt bekannten beanspruchen, sei nur auf die Literatur verwiesen [1]).

Das mit den oben beschriebenen Tolylsulfonamiden isomere Benzylsulfonamid [2]), $\left.\begin{matrix}(CH_2C_6H_5)SO_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N$, bildet kleine, bei 105° schmelzende Prismen, ist in Wasser ziemlich leicht löslich; es wird durch Einwirkung wässerigen Ammoniaks auf Benzylsulfonchlorid gewonnen.

Von den aus den drei bekannten Xylolen [3]) dargestellten Xylolsulfonsäuren leiten sich folgende Amide ab:

Orthoxylolsulfonamid, $\left.\begin{matrix}C_8H_9SO_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N$, krystallisirt aus Alkohol in grossen Prismen vom Schmelzpunkt 144°; das Paraxylolsulfonamid bildet bei 148° schmelzende Krystalle; endlich sind zwei mit obigen Verbindungen isomere Metaxylolsulfonamide dargestellt, von denen das eine aus Alkohol perlmutterglänzende, bei 137° schmelzende Blätter, das zweite concentrisch gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkt 95° bis 96° bildet.

Cymylsulfonamid [4]), $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{13}SO_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N$, aus dem Cymylsulfonchlorid durch Einwirkung alkoholischen Ammons dargestellt, krystallisirt in Blättchen vom Schmelzpunkt 110°; es besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure.

Naphtylsulfonamid [5]), $\left.\begin{matrix}C_{10}H_7SO_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N$. Den beiden isomeren Naphtylsulfonsäuren entsprechen zwei durch die Bezeichnung α und β zu unterscheidende Amide, welche aus den Chloriden der Säuren durch Einwirkung wässerigen Ammoniaks gewonnen werden. Das α-Naphtylsulfonamid bildet Krystalle vom Schmelzpunkt 150°, ist in Alkohol leicht löslich, das β-Amid ist schwerer in Alkohol löslich, als jenes, und krystallisirt in feinen Blättchen.

Die Diamide der drei isomeren Phenylendisulfonsäuren sind nur kurz beschrieben; sie sind aus den entsprechenden Chloriden gewonnen [6]).

Toluylendisulfondiamid [7]), $C_6H_3CH_3\left\{\begin{matrix}SO_2NH_2\\ SO_2NH_2\end{matrix}\right.$. Zwei isomere Verbindungen dieser Zusammensetzung, α und β, sind aus den Chloriden

[1]) Hübner und Müller, Jahresber. d. Chem. 1871, 675; Hübner und Retschy, daselbst 1872, 592. Ann. Chem. Pharm. **177**, 60. Jenssen, Berl. chem. Ges. **7**, 55. Grete, daselbst **8**, 565. Schwanert, daselbst **10**, 31 etc. [2]) Pechmann, Berl. chem. Ges. **6**, 534. [3]) Vergl. Jacobsen, Berl. chem. Ges. **10**, 1009. Ann. Chem. Pharm. **184**, 188. [4]) Berger, Berl. chem. Ges. **10**, 976. [5]) Maicopar, Jahresber. d. Chem. 1869, 480. [6]) Drebes, Berl. chem. Ges. **9**, 553; Koerner, daselbst S. 583. [7]) Hakansson, Jahresber. d. Chem. 1872, 599.

Digitized by Google

dargestellt: die erstere bildet lange, dünne Prismen vom Schmelzpunkt 186°, die zweite Krystalle, welche bei 216° schmelzen. — Ebenso sind zwei isomere Naphtylendisulfonamide[1]), $C_{10}H_6 \begin{cases} SO_2NH_2 \\ SO_2NH_2 \end{cases}$, bekannt; das eine (α) krystallisirt in silberglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 242° und ist in Alkohol ziemlich löslich, das andere (β) bildet kleine, in Alkohol kaum lösliche Nadeln.

Amide der „Carbosulfonsäuren" (s. Lehrb. II, S. 836 ff.), welche sich den Disulfonsäuren direct anreihen, sind kaum bekannt; näher untersucht ist nur das Sulfobenzamid[2]) oder Benzoësulfonamid,

$$C_6H_4 \begin{cases} CONH_2 \\ SO_2NH_2 \end{cases},$$

welches aus absolutem Alkohol wasserfrei in glasglänzenden Krystallen, aus wässerigem in kleinen Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser gewonnen wird; es ist in kaltem Wasser fast unlöslich und schmilzt bei 170°. Zu seiner Darstellung behandelt man Benzoësulfonchlorid (s. Lehrb. II, 853) mit concentrirtem wässerigem Ammoniak; der mit kaltem Wasser gewaschene Niederschlag wird getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. — Das Benzoësulfonamid wird durch Behandeln mit Kalilauge in Benzoësulfaminsäure (Lehrb. II, 849) übergeführt. Durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor[3]) entsteht zuerst die Verbindung $C_6H_4 \begin{cases} CClNH \\ SO_2NH_2 \end{cases}$, nach der Gleichung:

$$C_6H_4 \begin{cases} CONH_2 \\ SO_2NH_2 \end{cases} + PCl_5 = HCl + POCl_3 + C_6H_4 \begin{cases} CClNH \\ SO_2NH_2 \end{cases}.$$

Dieser unbeständige Körper zerlegt sich mit Wasser oder Ammoniak derart, dass Salzsäure abgespalten und Cyanphenylsulfonamid,

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4CNSO_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N,$$

in Krystallen vom Schmelzpunkt 151° gebildet wird.

Bei der trocknen Destillation zerlegt sich erstere Verbindung in Metachlorbenzonitril, schweflige Säure und Ammoniak:

$$C_6H_4 \begin{cases} CClNH \\ SO_2NH_2 \end{cases} = C_6H_4ClCN + SO_2 + NH_3.$$

---

[1]) Ebert und Merz, Berl. chem. Ges. 9, 598. [2]) Limpricht und v. Uslar, Ann. Chem. Pharm. 102, 253. [3]) Ann. Chem. Pharm. 106, 33. Wallach u. Huth, Berl. chem. Ges. 9, 426.

Pyrrhol; Picolin- und Chinolinbasen.

In diesen Abschnitt gehört eine Reihe von Verbindungen, über deren Constitution wir noch wenig oder nichts wissen, Körper, welche im Steinkohlentheer, auch in den Producten der trocknen Destillation anderer pflanzlichen, sowie thierischen Stoffe (im Knochenöl z. B.) neben einander vorkommen. Die Verbindungen der Picolin- und Chinolinreihe sind einsäurige und zwar tertiäre Basen, während das Pyrrhol nur sehr schwach basische Eigenschaften besitzt.

Pyrrhol, C_4H_5N, von Runge[1]) im Steinkohlentheer nachgewiesen, jedoch erst später von Anderson (s. unten) aus dem Knochenöl rein dargestellt, ist ein wasserhelles Oel von 1,077 specif. Gewicht, in reinem Zustande angenehm ätherisch riechend; es siedet bei 133° unzersetzt (seine Dampfdichte = 2,40 entspricht der obigen Formel); es ist in Wasser nicht, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich.

Zur Darstellung des Pyrrhols eignet sich besonders das schleimsaure Ammon[2]), welches bei der trocknen Destillation in Ammoniak, Kohlensäure, Wasser und Pyrrhol zerfällt. Das letztere ist das Product einer secundären Reaction, indem zuerst das, Bd. II, S. 677 erwähnte Carbopyrrholamid entsteht, welches partielle Zersetzung erleidet. Die Bildung von Pyrrhol wird durch folgende Gleichung erläutert:

$$\underbrace{C_6H_8(H_4N)_2O_8}_{\text{Schleimsaures Ammoniak.}} = H_3N + 2\,CO_2 + 4\,H_2O + C_4H_5N$$

Bei der Destillation erhält man das Pyrrhol als, auf der Lösung von kohlensaurem Ammon und Carbopyrrholamid aufschwimmendes Oel; es wird mit Wasser gewaschen, mit Kalihydrat entwässert und dann destillirt. Die Zersetzung des schleimsauren Ammons verläuft glatter, wenn man demselben Glycerin zusetzt[3]).

---

[1]) Pogg. Ann. (1834) **31**, 67. [2]) Schwanert, Ann. Chem. Pharm. **116**, 279; vergl. auch dies Lehrb. II, 674. [3]) Goldschmidt, Zeitschr. Chem. 1867, 280.

Zur Gewinnung des Pyrrhols[1]) aus Knochenöl wird dieses destillirt, die flüchtigere Hälfte des Destillats mit mässig verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, und die Lösung der Destillation unterworfen. Das übergehende rohe Pyrrhol behandelt man zur Beseitigung etwa vorhandenen Picolins mit sehr verdünnter Schwefelsäure; das zurückbleibende Pyrrhol wird endlich, nach der Entwässerung mit Kali, rectificirt.

Pyrrhol bildet sich beim Erhitzen von Carbopyrrholsäure (Bd. II, 677), welche bei etwa 200° in Kohlensäure und Pyrrhol zerfällt:

$$C_5H_5NO_2 = CO_2 + C_4H_5N.$$

Ferner ist dasselbe unter den Producten der trocknen Destillation mancher Alkaloïde (z. B. Chinin, Cinchonin), sowie im Tabakrauch etc. aufgefunden worden.

Das Pyrrhol erleidet an der Luft unter Bräunung allmälige Zersetzung; zum Nachweis desselben dient das Verhalten seines Dampfes, von welchem die geringsten Mengen einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan dunkelpurpurroth färben. — Wird Pyrrhol mit überschüssiger Säure erwärmt, so bildet sich ein Farbstoff, das sog. Pyrrholroth, in orangerothen Flocken nach der Gleichung;

$$3\,C_4H_5N + H_2O = H_3N + \underbrace{C_{12}H_{14}N_2O}_{\text{Pyrrholroth.}}$$

Obwohl sich das Pyrrhol in verdünnten Säuren allmälig löst, so hat man doch keine Salze desselben darzustellen vermocht. Wäre dasselbe als das Amin[2]): $\left.\begin{matrix}(C_4H_3)'\\H_2\end{matrix}\right\}N$ aufzufassen, so müssten seine basischen Eigenschaften weit stärker ausgeprägt sein.

Mit einigen Chloriden vereinigt sich Pyrrhol zu, in Wasser unlöslichen, jedoch krystallinischen Doppelverbindungen, z. B. mit Cadmiumchlorid: $(C_4H_5N)_4(CdCl_2)_3$, mit Quecksilberchlorid: $C_4H_5N\,.\,(HgCl_2)_2$.

Aethylpyrrhol[3]), $C_6H_9N = C_4H_4(C_2H_5)N$, ist eine dem Pyrrhol sehr ähnliche Flüssigkeit, im Wasser unlöslich; es siedet bei 131°. Entsprechend der Darstellung des Pyrrhols ist Aethylpyrrhol durch Destillation von schleimsaurem Aethylamin gewonnen worden. Die obere Oelschicht des Destillats wird, wie Pyrrhol (s. vor. S.), behandelt, und so reines Aethylpyrrhol erhalten. Die Bildung desselben wird erläutert durch die Gleichung:

$$C_6H_8\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N\right)_2O_8 = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + 2\,CO_2 + 4\,H_2O + \left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N.$$

---

[1]) Anderson, Ann. Chem. Pharm. **80**, 63 und **105**, 349. [2]) Vergl. Limpricht, Jahresber. d. Chem. 1869, 548. [3]) C. A. Bell, Berl. chem. Ges. **9**, 935; Lubavin, Jahresber. d. Chem. 1869, 623. Hier sei auf die neueste Abhandlung C. A. Bell's, Berl. chem. Ges. **10**, 1861, verwiesen, welche nicht mehr benutzt werden konnte; ausser Aethylpyrrhol und einigen Derivaten sind daselbst Methyl- und Amylpyrrhol beschrieben.

Digitized by Google

Die Versuche, durch Einwirkung von Jodäthyl auf Pyrrhol ein Aethylpyrrhol zu gewinnen, sind ohne Erfolg geblieben. Dasselbe soll sich bilden, wenn Jodäthyl auf Kaliumpyrrhol, welches durch Auflösen von Kalium in Pyrrhol entsteht, einwirkt:

$$C_4H_4KN + C_2H_5J = KJ + C_4H_4(C_2H_5)N.$$

Phenylpyrrhol[1], $C_4H_4(C_6H_5)N$, bildet weisse perlmutterglänzende Schuppen von campherartigem Geruch, welche bei 62° schmelzen und sich an der Luft röthlich färben.

Das Phenylpyrrhol wird durch trockne Destillation des schleimsauren Anilins gewonnen:

$$C_6H_8\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N\right)_2O_8 = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + 2CO_2 + 4H_2O + C_4H_4(C_6H_5)N.$$

Zur Beseitigung des Anilins wird das Product mit verdünnter Salzsäure gewaschen, dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Basen der Picolinreihe: Pyridin, Picolin und Homologe.

Pyridin, C_5H_5N.

Das Pyridin, das erste Glied in der Reihe der sogenannten Picolinbasen, kommt neben diesen im Steinkohlentheeröl, ferner in den durch Destillation von Torf oder bituminösem Schiefer erhaltenen Producten, am reichlichsten aber in dem Knochenöle (*oleum Dippelii*) vor.

Das Pyridin ist ein farbloses, durchdringend riechendes Oel, welches sich in Wasser in allen Verhältnissen löst und bei 116,7° siedet; sein specifisches Gewicht beträgt 0,9858 bei 0°. Der gefundenen Dampfdichte entspricht die Formel C_5H_5N.

Zur Darstellung der Base ist das Verfahren Anderson's[2] am meisten zu empfehlen. Derselbe unterwirft das rohe Knochenöl der Destillation; die zuerst übergegangene Hälfte und zwar der ölige Theil derselben wird mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, welche die Basen löst. Nach mehrmaligem Eindampfen der sauren Flüssigkeit wird dieselbe mit Kali übersättigt und destillirt; aus dem wässerigen Destillate erhält man durch Zusatz von festem Kali ein Gemenge von Basen als leichtes Oel, welches nach dem Entwässern mit Aetzkali fractionirt wird. Die zwischen 115° und 118° übergehende Portion enthält das Pyridin.

---

[1]) Köttnitz, Journ. pr. Ch. [2] 6, 148. [2]) Jahresber. d. Chem. 1851, 476.

Digitized by Google

Beim Erhitzen von Cinchonin mit Kalihydrat bilden sich geringe Mengen Pyridin neben zahlreichen anderen Basen.

Nach Chapmann und Smith [1]) soll endlich durch Erhitzen von salpetersaurem Amyläther mit Phosphorsäureanhydrid Pyridin entstehen nach der Gleichung:

$$C_5H_{11}ONO_2 = C_5H_5N + 3H_2O.$$

Das Pyridin verhält sich gegen Kupfersalze, wie Ammoniak, auch fällt es Zink-, Eisen-, Mangan- und Thonerdesalze in der Kälte, Nickelsalze in der Wärme. — Die Base ist in hohem Grade beständig, sie kann mit concentrirter Salpetersäure oder Chromsäure erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden. — Durch Einwirkung von Chlor, Brom und Jod auf Pyridin entstehen wesentlich die chlor-, brom- und jodwasserstoffsauren Salze. Bei Anwendung von trocknem Chlorgas scheint sich zugleich salzsaures Trichlorpyridin, $C_5H_2Cl_3NHCl$, zu bilden.

Natrium [2]) wirkt in der Hitze auf trocknes Pyridin polymerisirend ein: neben unverändertem Pyridin und anderen Basen entsteht Dipyridin, $C_{10}H_{10}N_2$, dessen Molecularformel durch seine Dampfdichtebestimmung festgestellt ist. Dasselbe bildet weisse, bei 108° schmelzende Krystalle und liefert mit Säuren gut krystallisirende Salze; es ist eine zweisäurige Base. — Das Dipyridin vereinigt sich mit Jodäthyl, beim Erhitzen auf 100°, zu einer Ammoniumverbindung, $C_{10}H_{10}N_2(C_2H_5)_2J_2$, welche in farblosen Nadeln krystallisirt.

Das Pyridin verhält sich gegen Jodäthyl [3]) wie eine tertiäre Base, indem nur ein Molecül desselben gebunden wird; es entsteht die Verbindung $C_5H_5C_2H_5NJ$, welche beim Erkalten zu grossen rhombischen Krystallen erstarrt. Durch Behandeln ihrer wässerigen Lösung mit Silberoxyd gewinnt man eine stark alkalische, leicht zersetzbare Flüssigkeit, welche ohne Zweifel die Ammoniumbase, $C_5H_5C_2H_5NOH$, enthält. Mit Säuren bildet dieselbe leicht lösliche krystallisirende Salze. Anderson hat die Base Aethylpyridin genannt.

Mit Aethylenbromid [4]) vereinigt sich das Pyridin, und zwar 2 Molecüle desselben mit 1 Molecül $C_2H_4Br_2$, zu dem bromwasserstoffsauren Salz einer Diammoniumbase: $(C_5H_5)_2(C_2H_4)N_2Br_2$. Die durch Digestion mit Silberoxyd gewonnene alkalische Lösung der freien Base ist leicht zersetzbar. Das chlorwasserstoffsaure Salz bildet mit Platinchlorid ein in gelben glänzenden Blättchen krystallisirendes Doppelsalz.

Salze des Pyridins. Das Pyridin ist eine einsäurige Basis und ausgezeichnet durch die Fähigkeit, Doppelsalze zu bilden.

Salzsaures Pyridin, C_5H_5NHCl, bildet einen Syrup, welcher allmälig krystallinisch erstarrt, an feuchter Luft zerfliesst, auch in Alkohol sich leicht löst. Das Salz ist unzersetzt sublimirbar. Das bromwas-

[1]) Jahresber. d. Chem. 1868, 682. [2]) Anderson, Zeitschr. Chem. 1870, 37. [3]) Jahresber. d. Chem. 1854, 491. [4]) Jahresber. d. Chem. 1861, 499.

Digitized by Google

serstoff- und jodwasserstoffsaure Salz sind ebenfalls krystallinisch; ersteres bildet zerfliessliche Prismen, letzteres Tafeln. — Das salzsaure Pyridin-Platinchlorid, $(C_5H_5NHCl)_2 . PtCl_4$, krystallisirt in abgeplatteten Prismen, welche in Alkohol schwer, in Aether gar nicht löslich sind; von Wasser werden sie gelöst, jedoch bei längerem Kochen zersetzt unter Bildung von salzsaurem Platinopyridin. Wird das Platindoppelsalz mit einem Ueberschuss von Pyridin in wässeriger Lösung erhitzt, so entsteht salzsaures Platosopyridin. Das Platino-, sowie das Platosopyridin sollen dem Platinamin und Platosamin entsprechen.

Das salpetersaure Pyridin, $C_5H_5NHONO_2$, krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in langen Nadeln, welche bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren. Das saure schwefelsaure Pyridin, $SO_2\begin{cases}OH\\O(C_5H_6N)\end{cases}$, bildet eine in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Krystallmasse. Das schwefelsaure Pyridin vereinigt sich mit Zink- sowie Kupfervitriol zu gut krystallisirenden Doppelsalzen.

Eine Säure, welche als Pyridindicarbonsäure aufgefasst werden kann, entsteht durch Oxydation des Picolins (s. weiter unten S. 616).

Picolin, Odorin, C_6H_7N.

Unverdorben hat im Jahre 1826 aus dem Knochenöl eine Reihe von Basen isolirt, welche er Odorin, Animin, Olanin, Ammolin nannte. Anderson gewann zuerst die, jetzt Picolin genannte, Base in reinem Zustande durch Behandlung des Knochenöls in der bei Pyridin beschriebenen Weise. Die zwischen 132 und 137° erhaltene Fraction liefert nach wiederholter Rectificirung reines Picolin. — Die Base findet sich auch im Steinkohlentheeröl und in andern Destillationsproducten.

Das reine Picolin, ein wasserhelles dünnes Oel von durchdringendem Geruch und scharfem Geschmack, ein starkes Gift, siedet bei 135°, es löst sich sehr leicht in Wasser und besitzt ein specifisches Gewicht von 0,9613 bei 0°. Seine Zusammensetzung, welcher die Formel C_6H_7N entspricht, ist auch durch die Dampfdichte festgestellt. Das Picolin ist demnach mit dem Anilin isomer; wie dieses, ist dasselbe eine einsäurige Base.

Synthetisch hat Baeyer[1]) das Picolin auf verschiedene Weise gewonnen; diese künstlichen Bildungsweisen werden vielleicht im Stande sein, die rationelle Constitution des Picolins und seiner Homologen aufzuklären. Einmal entsteht Picolin durch Erhitzen von Acroleïnammoniak; behandelt man das wässerige Destillat des letzteren mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure, sodann mit Kalilauge, so erhält man eine ölige

[1]) Berl. chem. Ges. 2, 355 u. 398.

Digitized by Google

Schicht, welche wesentlich aus Picolin besteht. Die Reaction wird durch folgende Gleichung erläutert:

$$\underbrace{2\,C_3H_4O}_{\text{Acroleïn.}} + NH_3 = 2\,H_2O + C_6H_7N$$

Diese Bildungsweise erklärt auch das Auftreten des Picolins bei dem Erhitzen thierischer Stoffe, indem aus den Fetten Acroleïn entsteht, welches mit dem stets sich bildenden Ammoniak die obige Zersetzung erleidet.

Ferner entsteht nach Baeyer das bromwasserstoffsaure Picolin durch starkes Erhitzen von Allyltribromid mit alkoholischem Ammoniak. Die Reaction verläuft in zwei Phasen, indem zuerst Dimonobromallylamin (vergl. S. 85) sich bildet, welches weiter zersetzt wird, wie die folgenden Gleichungen erläutern:

$$2\,C_3H_5Br_3 + NH_3 = \left.\begin{matrix}(C_3H_4Br)_2\\ H\end{matrix}\right\}N + 4\,HBr$$

$$\left.\begin{matrix}(C_3H_4Br)_2\\ H\end{matrix}\right\}N = C_6H_7NHBr + HBr.$$

Wie das Pyridin, so ist auch das Picolin gegen chemische Agentien sehr beständig, und wird von Salpetersäure oder Chromsäure kaum angegriffen. Durch Einwirkung von Chlor bildet sich neben salzsaurem Picolin salzsaures Trichlorpicolin; ähnlich scheint sich Brom zu verhalten. — Erhitzt man Picolin mit einer wässerigen Lösung von übermangansaurem Kali zum Sieden, so wird unter lebhafter Reaction die Base oxydirt; nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure gewinnt man eine in farblosen Blättern krystallisirende zweibasische Säure von der Zusammensetzung

$$C_5H_3N\left\{\begin{matrix}COOH\\ COOH\end{matrix}\right.,$$

welche Dicarbopyridensäure [1]) genannt worden ist; ausserdem entstehen noch andere Producte. Wie diese Reaction verläuft, ist nicht ganz klar. — Durch Erwärmen von Picolin mit Natrium bildet sich ein Oel, welches dieselbe Zusammensetzung, wie das Picolin, besitzt und wahrscheinlich mit demselben polymer ist (Parapicolin).

Jodäthyl [2]) vereinigt sich nach kurzem Erwärmen auf 100° mit Picolin zu einer Verbindung, welche als Jodür einer Ammoniumbase aufzufassen ist: $C_6H_7C_2H_5NJ$. Durch Digeriren mit Silberoxyd gewinnt man eine stark alkalische Flüssigkeit, welche sich gegen Metallsalze, wie Kalilauge, verhält; beim Eindampfen erleidet sie rapid Zersetzung unter Entwickelung von Aethylamin.

Durch dieses Verhalten unterscheidet sich die Base wesentlich von den eigentlichen Ammoniumbasen. — Das Aethylpicolinjodür bildet nach dem Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol silberglänzende Blättchen; das,

---

[1]) Dewar, Jahresber. der Chem. 1871, 754.

[2]) Anderson, Jahresber. der Chem. 1854, 490.

Digitized by Google

aus demselben durch Behandeln mit Chlorsilber und Platinchlorid erhaltene Doppelsalz, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_7\\C_2H_5\end{matrix}\right\} NCl\right)_2 . PtCl_4$, krystallisirt in orangerothen Tafeln. — Mit Aethylenchlorid vereinigt sich Picolin zu einer gut krystallisirenden Verbindung: $(C_6H_7)_2(C_2H_4)N_2Cl_2$.

Von seinen Salzen hat Unverdorben eine grosse Zahl beschrieben, die wichtigeren hat Anderson dargestellt. Das salzsaure Picolin, C_6H_7NHCl, bildet zerfliessliche Prismen, welche sich unverändert sublimiren lassen; mit Platinchlorid vereinigt es sich zu einem, in gelben Nadeln krystallisirenden Doppelsalz, $(C_6H_7NHCl)_2 . PtCl_4$, welches, wie das entsprechende Pyridinsalz, durch Kochen mit Wasser unter Bildung von salzsaurem Platinopicolin zersetzt wird. — Das salpetersaure Picolin, $C_6H_7NHONO_2$, wird aus seiner concentrirten wässerigen Lösung in vierseitigen Prismen gewonnen. Das saure schwefelsaure Picolin bildet wasserhelle, höchst zerfliessliche Tafeln.

Lutidin, C_7H_9N (isomer mit Toluidin, Benzylamin).

Das Lutidin des Knochenöls ist ein farbloses, wenig aromatisch riechendes Oel, welches bei 154,5° siedet; es löst sich in 3 bis 4 Thln. Wasser und wird beim Erwärmen, ähnlich dem Coniin, aus dieser Lösung zum Theil wieder abgeschieden. Das specif. Gew. des Lutidins beträgt 0,9467 (bei 0°).

Das Lutidin ist der stete Begleiter des Pyridins und Picolins und wird, wie diese, am zweckmässigsten aus dem Knochenöl gewonnen. Die zwischen 152° und 155° übergegangene Fraction wird mit Salzsäure und sodann mit Platinchlorid versetzt. Das zuerst sich ausscheidende Salz ist wesentlich salzsaures Picolin-Platinchlorid, während aus der Mutterlauge durch Zusatz von Aether-Alkohol reines Lutidinsalz erhalten wird, aus welchem durch Destillation mit Kali die Base zu gewinnen ist.

Beim Erhitzen von Cinchonin mit Aetzkali entstehen neben anderen Basen nicht unbedeutende Mengen einer dem Lutidin sehr ähnlichen, jedoch isomeren Verbindung, welche viel leichter in Wasser löslich ist, als das Lutidin des Knochenöls.

Mit Säuren bildet das Lutidin sehr leicht lösliche Salze. Das salzsaure Lutidin-Platinchlorid, $(C_7H_9NHCl)_2 . PtCl_4$, krystallisirt in gelben Rhomboëdern, welche häufig zu Zwillingen verwachsen sind. — Mit Quecksilberchlorid vereinigt sich Lutidin in verschiedenen Verhältnissen zu Doppelverbindungen.

Collidin, $C_8H_{11}N$.

Das Collidin ist eine farblose, gewürzhaft riechende Flüssigkeit von 0,921 specif. Gew. (bei 0°), welche in Wasser fast unlöslich ist und

Digitized by Google

bei 179° siedet (Anderson). Das Aldehydcollidin (s. unten) siedet bei 176° und ist in Wasser etwas löslich. Beide Collidine lösen sich leicht in Alkohol und Aether.

Die Gewinnung dieser Base [1]) aus dem Knochenöl ist mit Schwierigkeiten verknüpft, da sie sich von dem fast gleich hoch siedenden Anilin durch Fractioniren nicht trennen lässt. Zur Beseitigung des Anilins lässt man das zwischen 174° und 180° übergegangene Destillat tropfenweise zu abgekühlter starker Salpetersäure treten. Die entstandene tiefrothe Flüssigkeit wird zum Sieden erwärmt, sodann mit Wasser verdünnt und nach Abscheidung eines rothgelben Oeles mit Aetzkali destillirt.

Auch auf künstlichem Wege hat man das Collidin oder eine demselben sehr ähnliche Base dargestellt. Nach Baeyer und Ador [2]) entsteht durch Erhitzen von Aldehydammoniak mit Alkohol auf 130° (oder mit Harnstoff und essigsaurem Ammon) und nachheriges Destilliren ein Oel, welches Aldehydin oder Aldehydcollidin genannt ist, und mit Collidin fast in allen Eigenschaften übereinstimmt. Die Reaction scheint in folgenden Phasen zu verlaufen: Aus dem Aldehyd entsteht unter Wasserverlust Crotonaldehyd, welches unter Aufnahme von Ammoniak in Oxytetraldin umgewandelt wird; dieses geht dann durch weiteren Austritt von Wasser in Collidin über:

$$\underbrace{2\,C_2H_4O}_{\text{Aldehyd}} = \underbrace{C_4H_6O}_{\text{Crotonaldehyd.}} + H_2O$$

$$2\,C_4H_6O + H_3N = \underbrace{C_8H_{13}NO}_{\text{Oxytetraldin.}} + H_2O$$

$$C_8H_{13}NO = \underbrace{C_8H_{11}N}_{\text{Collidin.}} + H_2O$$

Collidin entsteht ferner durch Erhitzen von Aethylidenchlorid [3]) oder Aethylidenbromid, mit alkoholischem Ammoniak auf 160°, vielleicht nach den Gleichungen:

$$4\,C_2H_4Cl_2 = 5\,HCl + C_8H_{11}Cl_3.$$

$$C_8H_{11}Cl_3 + NH_3 = 3\,HCl + C_8H_{11}N.$$

Das Collidin bildet Salze, welche in Wasser leicht löslich sind, jedoch schlecht krystallisiren. Das salzsaure Collidin-Platinchlorid scheidet sich in gelben Flocken aus; das entsprechende Salz des Aldehydcollidins krystallisirt in orangerothen Prismen.

Thonerde-, Eisen-, Chrom- und Zinksalze werden durch beide Collidine gefällt.

---

[1]) Anderson, Jahresber. der Chem. 1854, 488. [2]) Berl. chem. Ges. **1**, 189, **2**, 400. Ann. Chem. Pharm. **155**, 294. [3]) Kraemer, Berl. chem. Ges. **3**, 262.

Digitized by Google

Mit Jodäthyl vereinigen sich beide Basen, die des Knochenöls zu einem nicht krystallisirenden Oel, das Aldehydcollidin zu einer, rhombische Tafeln bildenden Jodverbindung. Aus beiden Producten lassen sich krystallisirende Platindoppelsalze gewinnen. — Das Collidin ist, wie seine Homologen, eine tertiäre Base.

Parvolin:	Zusammensetzung:	$C_9H_{13}N$	(Siedepunkt 188⁰).
Coridin:	„	$C_{10}H_{15}N$	(„ 211⁰).
Rubidin:	„	$C_{11}H_{17}N$	(„ 230⁰).
Viridin:	„	$C_{12}H_{19}N$	(„ 251⁰).

Diese vier, noch fast gar nicht untersuchten Glieder der Picolinreihe sind im Steinkohlentheer[1]) aufgefunden; das Parvolin ist auch in den Destillationsproducten bituminöser Schiefer nachgewiesen worden.

Chinolinbasen.

Die zu dieser Reihe gehörenden einsäurigen Basen sind nach der allgemeinen Formel, $C_nH_{2n-11}N$, zusammengesetzt. Das Anfangsglied der Reihe, das Chinolin, resp. Leukolin hat die Zusammensetzung C_9H_7N. Ueber die Constitution desselben und seiner Homologen ist bis jetzt eine bestimmte Ansicht nicht möglich. — Sowohl im Steinkohlentheer, als in dem Product, welches durch Destillation von Cinchonin (s. dieses) mit Aetzkali erhalten wird, sind die Basen der Chinolinreihe enthalten; früher hielt man dieselben für identisch, neuerdings sind einige Unterschiede zwischen den aus Theer und den aus Cinchonin gewonnenen Basen aufgefunden worden, so dass eine Trennung beider Reihen und eine neue Bezeichnung[2]) vorgeschlagen ist.

Chinolin, C_9H_7N, ist die aus Cinchonin erhaltene Base genannt worden. Die von Gerhardt zuerst durch Destillation von 1 Thl. Cinchonin (oder Chinin) mit 3 Thln. Kalihydrat dargestellte und als Chinolin beschriebene Verbindung ist ein Gemenge mehrerer Basen. Man reinigt nach Williams das rohe Destillationsproduct auf folgende Weise: Durch mehrtägiges Kochen mit einem Ueberschuss von Säure wird Pyrrhol (s. dieses) verjagt, sodann durch Aetzkali ein Gemenge von Basen abgeschieden, welche nach dem Trocknen auf das sorgfältigste rectificirt werden. Die zwischen 216⁰ und 243⁰ übergegangenen Portionen enthalten wesent-

[1]) Thenius, Jahresber. d. Chem. 1861, 500. [2]) Williams, daselbst 1863, 431.

Digitized by Google

lich Chinolin und das folgende Glied der Reihe, Lepidin, welche durch fractionirte Krystallisation der Platinchloriddoppelsalze getrennt werden müssen.

Die im Steinkohlentheer [1]) enthaltene, mit Chinolin gleich zusammengesetzte Base wird nach Williams Leucolin genannt (Runge's Leucol). Um dasselbe rein darzustellen, werden die hoch siedenden Antheile des Theers mit salpetrigsaurem Kali und Salzsäure zur Zerstörung des Anilins und seiner Homologen erhitzt; aus der Lösung wird mittelst Kalihydrats ein Gemenge von Basen abgeschieden, welche durch Fractioniren gereinigt werden.

Das Chinolin ist ein wasserhelles, dünnflüssiges Oel (specif. Gew. 1,081), welches einen durchdringenden Geruch und brennenden Geschmack besitzt, auch stark alkalisch reagirt. Es siedet bei 238° [2]) unter geringer Zersetzung. Sein Moleculargewicht ist durch Bestimmung der Dampfdichte festgestellt. — Durch Stehen an der Luft verharzt das Chinolin allmälig. In Wasser löst es sich nur wenig, nimmt jedoch bei niederer Temperatur Wasser auf und scheint bestimmte Verbindungen mit demselben zu bilden. In Alkohol und Aether ist Chinolin leicht löslich.

Durch directe Einwirkung von Chlor und Brom erleidet Chinolin unter Verharzung eine tief eingreifende Zersetzung; lässt man Bromdampf allmälig einwirken, so erhält man neben einem amorphen Product Tribromchinolin, $C_9H_4Br_3N$, welches aus Alkohol in seideglänzenden weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 173° bis 175° krystallisirt. (Ueber die sogenannte Chinolsäure s. unter Cinchonin.)

Durch längeres Erhitzen von Chinolin mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure bildet sich Sulfochinolinsäure, $(C_9H_6N)SO_2OH$, welche aus ihrem Barytsalz durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure in glänzenden Krystallen gewonnen wird.

Beim Erwärmen von Chinolin mit Jodmethyl, Jodäthyl etc. nimmt Chinolin ein Molecül derselben auf; die entstehenden Verbindungen sind Jodüre von Ammoniumbasen; nach diesem Verhalten ist das Chinolin eine tertiäre Base, wie das Pyridin und seine Homologen. — Das durch kurzes Erhitzen von Chinolin mit Jodmethyl entstehende, gut krystallisirende Methylchinolinammoniumjodür liefert mit Silberoxyd eine stark alkalische, unbeständige Lösung, aus welcher durch Sättigen mit Salzsäure und Platinchlorid ein schwerlösliches Doppelsalz, $\left(\begin{matrix}C_9H_7\\CH_3\end{matrix}\right\} NCl\Big)_2 \cdot PtCl_4$, gefällt wird.

Das durch Erwärmen mit Jodäthyl aus Chinolin entstehende Jodür verhält sich gegen Silberoxyd, wie das obige, ihm homologe. Die resultirende alkalische Lösung zersetzt sich beim Verdampfen unter prächti-

---

[1]) Das rohe Naphtalin enthält ebenfalls Chinolinbasen. [2]) Der Siedepunkt des reinen Leucolins ist noch nicht sicher festgestellt; in seinen Eigenschaften stimmt es mit Chinolin wesentlich überein.

Digitized by Google

gem Farbenwechsel. Auch die Salze der Base scheinen in der Wärme dergleichen Zersetzung zu unterliegen. — Das Platinchloriddoppelsalz, $(C_9H_7C_2H_5NCl)_2 . PtCl_4$, wird als goldgelber, schwer löslicher Niederschlag gewonnen.

Jodamyl vereinigt sich bei 100° rasch mit Chinolin zu dem schön krystallisirenden Jodür, $\left.\begin{matrix}C_9H_7\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}NJ$, welches zuerst mit Wasser, dann mit Ammoniak oder Kali erhitzt, einen prächtigen Farbstoff, das Cyanin, liefert (vergl. weiter unten S. 622).

Durch Erhitzen von schwefelsaurem Methyl- oder Aethyläther mit Chinolin und Zersetzung der entstandenen Verbindungen mit Kali bilden sich ebenfalls Farbstoffe, das sogenannte Methyl- und Aethylirisin, welche dem Cyanin verwandt sind.

Von Chinolinsalzen ist eine grosse Zahl beschrieben, jedoch fehlen häufig die Belege für die Reinheit des angewandten Chinolins. — Das chlorwasserstoffsaure Salz, welches in Nadeln krystallisirt, bildet Doppelsalze mit Dreifach-Chlorantimon, Chlorcadmium, Quecksilber-, Gold- und Platinchlorid, welche sämmtlich gut krystallisiren. Die am genauesten untersuchte Verbindung mit Platinchlorid besitzt die Zusammensetzung: $(C_9H_7NHCl)_2 . PtCl_4$ und bildet schön gelbe Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. Das salpetersaure Chinolin, $C_9H_7NHONO_2$, krystallisirt aus Alkohol in weissen luftbeständigen Nadeln. Auch das schwefelsaure und saure oxalsaure Chinolin sind krystallisirbar.

Das Chinolin selbst vereinigt sich mit vielen Metallsalzen zu krystallisirenden Verbindungen (z. B. mit Chlorzink, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd). Andere Salzlösungen werden durch Chinolin gefällt, so Thonerde-, Eisenoxydsalze, salpetersaures Silber u. a.

Lepidin, $C_{10}H_9N$, ist die aus Cinchonin gewonnene, Iridolin, die gleich zusammengesetzte Base aus Steinkohlentheer, genannt worden (Williams). Das erstere siedet zwischen 266° und 271°, das andere zwischen 252° und 257°. Aus den betreffenden Fractionen werden die Basen durch Rectificiren rein dargestellt. Die gleiche Formel für dieselben ist durch Analysen und durch Dampfdichtebestimmungen festgestellt. In der Nähe des Siedepunktes erleiden beide eine geringe partielle Zersetzung.

Die Verbindungen des Lepidins resp. Iridolins mit Salzsäure, Salpeter- und Chromsäure krystallisiren, ebenso Doppelsalze des salzsauren Lepidins mit Cadmium- und Platinchlorid.

Die beiden Basen von der Zusammensetzung $C_{10}H_9N$ vereinigen sich mit je einem Molecül Methyl-, Aethyl- und Amyljodür zu krystallisirenden Jodüren. Aus dem Amyllepidinjodür entsteht durch Behandeln mit Kali ein schön blauer Farbstoff (Chinolinblau, Cyanin).

Das nächste homologe Glied der Chinolinreihe von der Formel $C_{11}H_{11}N$ ist das Dispolin (aus Cinchonin), resp. das Cryptidin (aus

Digitized by Google

Steinkohlentheer). Da beide Basen durch fractionirte Destillation von ihren niederen Homologen nicht getrennt werden können, so führt man das bei 274° übergegangene Destillat nach dem Sättigen mit Salzsäure in das Platinchloriddoppelsalz über, welches aus kochendem Wasser umkrystallisirt wird. — Von den Eigenschaften dieser Basen ist ebenso wenig etwas bekannt, wie von denen der höheren Glieder. Dass in den Producten der Destillation von Cinchonin mit Kalihydrat Basen mit höherem Kohlenstoffgehalt vorkommen, ist durch die Zusammensetzung der Doppelverbindungen von den salzsauren Basen mit Platinchlorid nachgewiesen worden. Diese Salze können durch fractionirte Krystallisation getrennt werden, da die mit höherem Kohlenstoffgehalt als die schwerer löslichen zuerst ausgeschieden werden. Williams hat folgende Basen unterschieden:

Tetrahirolin:	$C_{12}H_{13}N$.
Pentahirolin:	$C_{13}H_{15}N$.
Isolin:	$C_{14}H_{17}N$.
Ettidin:	$C_{15}H_{19}N$.
Validin:	$C_{16}H_{21}N$.

Anhang zu den Chinolinbasen:

Cyanin, Chinolinblau.

Die Entstehung der, Cyanin genannten, Farbstoffe aus Chinolin, resp. Lepidin ist schon oben erwähnt worden. In beschränktem Maasse hat die Technik diese Farbstoffe zu verwerthen gesucht. Die Producte des Handels haben, je nachdem sie aus Chinolin oder Lepidin bereitet werden, eine wechselnde Zusammensetzung. Nach der Untersuchung eines „Jodcyanins" von Merz und Nadler[1]) bestand ein Baseler Fabrikat wesentlich aus dem Jodür, $C_{28}H_{35}N_2J$. Die Entstehung desselben aus Amylchinolinjodür (s. vor. S.) durch Einwirkung von Kali erhellt aus folgender Gleichung:

$$2\left(\begin{matrix}C_9H_7\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}NJ\Big) + KOH = H_2O + KJ + \underbrace{C_{28}H_{35}N_2J}_{\text{Jodcyanin.}}$$

Das Jodcyanin krystallisirt aus Alkohol, in welchem es sich mit prächtig blauer Farbe löst, in cantharidengrünen Schuppen, welche bei 100° unter Wasserverlust zu einer bronzefarbenen Masse schmelzen. Durch Behandeln des Jodcyanins mit Silberoxyd erhält man in Lösung die freie Base, $C_{28}H_{35}N_2OH$. Dieselbe vermag mit Säuren 3 Reihen von Salzen zu bilden, indem Verbindungen mit einem Aequivalent Säure, z. B. das

---

[1]) Jahresber. d. Chem. 1867. 512.

Digitized by Google

Jodcyanin, noch 1 und 2 Molecüle Salzsäure aufnehmen können. Das salpetersaure Cyanin, $C_{28}H_{35}N_2(ONO_2) + H_2O$, krystallisirt in bronzefarbenen Nadeln und kann ebenfalls noch 1 und 2 Molecüle Salzsäure binden. — Es ist noch höchst zweifelhaft, ob man das Cyanin als Diamin auffassen darf.

Ein anderes, in Paris fabricirtes, Jodcyanin muss nach Hofmann [1]) von Lepidin abgeleitet werden, da es die Zusammensetzung $C_{30}H_{39}N_2J$ besitzt. Dasselbe ist in Aether gar nicht, in Alkohol mit schön blauer Farbe löslich; es krystallisirt aus diesem in metallisch glänzenden, grünen Prismen. Durch Silberoxyd wird die freie Base in Lösung erhalten, beim Abdunsten bleibt sie als undeutlich krystallinische, dunkelblaue Masse zurück. — Das Jodür zerfällt beim Erhitzen in Lepidin, Jodamyl und Amylen nach der Gleichung:

$$C_{30}H_{39}N_2J = 2\,C_{10}H_9N + C_5H_{11}J + C_5H_{10}.$$

Wie das aus Chinolin entstandene Jodcyanin, vermag sich das aus Lepidin gewonnene mit 1 Molecül Salz- oder Jodwasserstoffsäure zu vereinigen, bildet jedoch damit ziemlich unbeständige Salze. — Da die beiden Farbstoffe nicht sehr stabil sind, werden sie für die Technik keinen dauernden Werth behalten. — Zu bemerken ist noch, dass eine verdünnte Lösung von Cyanin als höchst empfindliches Reagens auf Säuren und Basen, also auch beim Titriren, zu verwerthen ist; erstere entfärben die Flüssigkeit, die Basen bläuen intensiv eine schwach saure Lösung.

[1]) Jahresber. d. Chem. 1862, 351.

Digitized by Google

Alkaloïde.

Die Alkaloïde zerfallen in sauerstofffreie und sauerstoffhaltige: sie finden sich zum grössten Theil in Pflanzen, deren Extracte ihre giftigen oder heilsamen Wirkungen diesen Bestandtheilen häufig verdanken. Einige stickstoffreiche Verbindungen, welche bisher nur in thierischen Organismen aufgefunden sind, wie Xanthin, Sarkin, Guanin, haben unter den, sonst ausschliesslich pflanzlichen Alkaloïden, Platz gefunden.

Alle hier abzuhandelnden Verbindungen besitzen mehr oder minder ausgeprägt basische Eigenschaften, sie bilden mit Säuren wohl charakterisirte Salze. Die sauerstofffreien Alkaloïde sind die stärkeren Basen, zugleich unzersetzt flüchtig; die sauerstoffhaltigen, deren basischer Charakter mit Zunahme des Sauerstoffgehalts abgeschwächt wird, sind nicht ohne Zersetzung destillirbar.

Zur Gewinnung der Alkaloïde werden die Pflanzentheile mit Wasser oder besser mit verdünnten Säuren (Salzsäure, Weinsäure etc.) oder auch mit Alkohol ausgezogen. Die flüchtigen Basen sind durch Destillation der Extracte mit Aetzkali leicht rein zu erhalten; die sauerstoffhaltigen müssen durch umständliche Methoden (Ueberführung in Salze, Zersetzung derselben nach vorherigem Ausfällen von Verunreinigungen mittelst essigsauren Bleies etc.) gereinigt werden.

Die Alkaloïde zeigen in ihrem Verhalten gegen manche Reagentien eine grosse Familienähnlichkeit: sie werden aus den Lösungen ihrer Salze durch Gerbsäure, Phosphor-Molybdän-, Phosphor-Wolframsäure etc., durch Kalium-Quecksilber-Jodid und andere Doppelsalze in Form schwer löslicher Verbindungen gefällt. Durch Vermischen ihrer salzsauren Lösungen mit einer Lösung von Jod in Jodkalium entstehen Polyjodide [1]), welche in ausgezeichnetem Grade Di- oder Pleochroïsmus zeigen.

Zur quantitativen Bestimmung und zum Nachweis der Alkaloïde [2]), auf welche bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen grosser Werth

---

[1]) S. namentlich Jörgensen's Untersuchungen Journ. pr. Ch. **2**, 433; **3**, 145. 328; **14**, 213. 356. [2]) Für manche derselben kennt man bis jetzt keinerlei specifische Reactionen.

Digitized by Google

gelegt wird, bedient man sich der Unlöslichkeit der Alkaloïdsalze in Aether, Chloroform, Benzol etc., welche Lösungsmittel dagegen Fette, Farbstoffe, Harze etc. aufnehmen; die nachher durch Natronhydrat oder kohlensaures Natron freigemachten Basen werden sodann beim Schütteln mit denselben Lösungsmitteln von diesen aufgenommen und können quantitativ, sowie qualitativ bestimmt werden [1]).

Sauerstofffreie (flüchtige) Alkaloïde.

Coniin (Conicin), $C_8H_{15}N$.

Das Coniin kommt im Kraut und Samen, sowie den Blüthen des Schierling (*Conium maculatum*) neben geringen Mengen von Conydrin (s. weiter unten) vor; auch soll das Alkaloïd sich im alkoholischen Extract der Imperatoriawurzel finden. — Synthetisch hat man nicht das Coniin selbst, sondern eine isomere Base, das Paraconiin (s. unten), dargestellt.

Die älteren Angaben über Coniin und seine Salze sind häufig unrichtig, da meistens unreine Producte untersucht worden sind. Nach Wertheim ist das Coniin ein farbloses Oel (von dem specif. Gew. 0,89), welches bei 163,5° siedet (die von Anderen angegebenen Siedepunkte schwanken zwischen 168° und 212°); es wirkt schon in kleinen Dosen äusserst giftig, riecht durchdringend und widrig. Das Coniin löst sich nur wenig in Wasser, dagegen nimmt 1 Thl. desselben bei starker Kälte ein gleiches Gewicht Wasser, bei 15° ein Drittel seines Gewichts auf. Die stark alkalischen Lösungen von Wasser in Coniin trüben sich beim Erwärmen durch Ausscheidung der Base. In Alkohol und Aether ist dieselbe leicht löslich.

Zur Gewinnung [2]) der Base erschöpft man die frischen Blüthen oder Samen der Schierlingspflanze mit heisser verdünnter Schwefelsäure, übersättigt die Lösung mit Kalk und destillirt rasch ab. Das mit Schwefelsäure neutralisirte Destillat wird nach dem Eindampfen zur Entfernung des schwefelsauren Ammons mit absolutem Alkohol ausgezogen; nach Verdunsten des letzteren wird der Rückstand mit concentrirter Kalilauge zersetzt. Die Base erhält man durch Schütteln mit Aether in Lösung. Nach Verjagung des Aethers destillirt man vorsichtig aus dem Oelbade im Wasserstoffstrom und gewinnt so farbloses Coniin. In der Retorte bleibt Conydrin (S. 628) zurück. — Nach einer andern Vorschrift

---

[1]) Ueber die speciellen Methoden der Gewinnung, des Nachweises und der Bestimmung der einzelnen Alkaloïde vergl. die Handbücher der Toxicologie von Th. u. A. Husemann, Sonnenschein, Dragendorff, Otto etc., ferner Stas, Jahresber. d. Chem. 1851, 640. [2]) Wertheim, Ann. Chem. Pharm. 100, 335; 123, 157.

Digitized by Google

werden die Samen der Pflanze mit Alkohol extrahirt, und der Rückstand der alkoholischen Lösung mit Aetzkali destillirt.

Das trockne Coniin lässt sich leicht entzünden. — Bei Zutritt der Luft unterliegt es einer allmäligen Oxydation: es färbt sich gelb, dann braun und verharzt nach und nach. Silberoxyd wird von Coniin leicht reducirt. Durch Oxydation der Base mit Salpetersäure oder mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure entsteht Buttersäure, wenn auch in geringen Mengen.

Das Coniin ist eine einsäurige Base; seine Salze sind zum grossen Theil zerfliesslich. Das salzsaure Coniin, $C_8H_{15}NHCl$, am besten zu erhalten durch Stehenlassen von Coniin in einer Salzsäureatmosphäre, bildet blätterige, dem rhombischen System angehörende Krystalle. Das salpetersaure und das schwefelsaure Coniin krystallisiren nur schwer, das oxalsaure bildet prismatische Krystalle.

Chlor, Brom und Jod wirken auf Coniin heftig ein unter Bildung krystallinischer Verbindungen, deren Zusammensetzung nicht festgestellt ist. — Die Reaction von salpetriger Säure [1]) auf Coniin ist von Interesse. Sättigt man die gut abgekühlte, reine Base mit salpetriger Säure, so wird von derselben 1 Molecül aufgenommen unter Verdoppelung des Volumens und Grünfärbung. Die nicht gebundene Säure wird bei 30° durch einen Strom von Kohlensäure entfernt. Die entstandene Verbindung wird durch Wasser im Sinne folgender Gleichung zersetzt:

$$C_8H_{15}N \,.\, N_2O_3 + H_2O = HONO_2 + \underbrace{C_8H_{16}N_2O}_{\text{Azoconydrin.}}$$

Im Wasser ist Salpetersäure gelöst, auf demselben schwimmt ein Oel, welches nach wiederholtem Waschen mit Wasser und kohlensaurem Natron, und Trocknen über Chlorcalcium die obige Zusammensetzung besitzt, und Azoconydrin genannt ist. Dasselbe ist in Alkohol und Aether leicht löslich, reagirt neutral, löst sich in starken Säuren ohne Veränderung, dagegen nicht in Alkalien. Beim Erhitzen für sich zersetzt sich Azoconydrin unter Entwickelung coniinartig riechender Dämpfe. — Wird es in trockner Salzsäure erwärmt, so entsteht salzsaures Coniin unter Entwickelung eines Gemenges von Stickstoff und Stickoxyd; die Volume beider Gase stehen genau im Verhältniss 1 : 2. — Durch Erhitzen von 1 Thl. Azoconydrin mit 3 Thln. Phosphorsäureanhydrid und 8 Thln. Glaspulver im luftleeren Raum entsteht unter Austritt eines Molecüls Wasser und Stickstoff ein Kohlenwasserstoff, das Conylen von der Zusammensetzung C_8H_{14} nach der Gleichung:

$$C_8H_{16}N_2O = C_8H_{14} + N_2 + H_2O.$$

Das Conylen, eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, siedet bei 128°, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich.

---

[1]) Wertheim, Ann. Chem. Pharm. 123, 157.

Digitized by Google

Nach Wertheim wäre das Azoconydrin als Conydrin (s S. 628), $C_8H_{17}NO$, aufzufassen, in welchem ein Atom Wasserstoff durch Stickstoff ersetzt ist. Vielleicht ist dasselbe eine Nitrosoverbindung.

Das Verhalten des Coniins zu Jodmethyl und Jodäthyl [1]) zeigt, dass dasselbe eine secundäre Base ist, also ein Ammoniak, in welchem zwei Wasserstoffatome durch das Radical $(C_8H_{14})''$ substituirt sind: $\left.\begin{matrix}(C_8H_{14})''\\H\end{matrix}\right\}N$.

Methylconiin, $C_8H_{14}(CH_3)N$, entsteht in Verbindung mit Jodwasserstoff bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Coniin, und ist ein constanter Gemengtheil des käuflichen Coniins; es bildet sich ferner bei der Destillation von Aethyl-Methylconiinammoniumoxydhydrat (s. unten). Das Methylconiin ist ein, wie Coniin, riechendes Oel, leichter, als Wasser.

Aethylconiin, $C_8H_{14}(C_2H_5)N$. Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht durch Erhitzen von Coniin mit Jodäthyl auf 100°. Der Inhalt der Röhre wird mit Wasser behandelt, die Lösung vom unveränderten Jodäthyl getrennt und mit Aetzkali zersetzt. Das Aethylconiin wird als röthlich gelbes Oel abgeschieden, und nach dem Trocknen mit Aetzkali im Wasserstoffstrom rectificirt. Rein ist es ein farbloses, coniinartig riechendes Oel, welches keinen constanten Siedepunkt besitzt. — Die Verbindungen der Base mit Jod- und Chlorwasserstoffsäure sind höchst zerfliesslich; besser krystallisiren die Doppelsalze mit Quecksilber-, Gold- und Platinchlorid.

Aethylconiin vereinigt sich beim Erwärmen auf 100° leicht mit einem Molecül Aethyljodür zu der Verbindung $\left.\begin{matrix}C_8H_{14}\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}NJ$, dem Jodür des Diäthylconiinammoniums, welches weisse, in Alkohol und Wasser leicht lösliche Krystalle bildet. Durch Digeriren der wässerigen Lösung mit Silberoxyd erhält man eine stark alkalische, geruchlose und bitter schmeckende Lösung von Diäthylconiinammoniumoxydhydrat,

$$\left.\begin{matrix}C_8H_{14}\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}NOH.$$

Durch Sättigen derselben mit Säuren entstehen Salze dieser Base; dargestellt sind Doppelsalze des Chlorürs mit Quecksilber-, Gold- und Platinchlorid, welche krystallisiren.

Durch Erhitzen des Methylconiins mit Jodäthyl erhält man Aethylmethylconiinammoniumjodür, $\left.\begin{matrix}C_8H_{14}\\C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}NJ$, welches aus Wasser oder Alkohol in schönen weissen Nadeln krystallisirt. Die demselben entsprechende Base $\left.\begin{matrix}C_8H_{14}\\C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}NOH$ wird aus dem Jodür durch Zersetzung mittelst Silber-

---

[1]) Kekulé und v. Planta, Ann. Chem. Pharm. 89, 129.

Digitized by Google

oxyds gewonnen. Die stark alkalische Lösung, welche sich wie Kalilauge verhält, hinterlässt beim vorsichtigen Abdunsten eine zerfliessliche Masse, welche, stärker erhitzt, in Wasser, Aethylen und Methylconiin zerfällt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_8H_{14} \\ C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} NOH = H_2O + C_2H_4 + \left.\begin{matrix} C_8H_{14} \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N.$$

Die Lösung der Base zieht begierig Kohlensäure an; das kohlensaure Salz scheidet sich nach dem Eindunsten in langen Nadeln aus. — Das chlorwasserstoffsaure Salz vereinigt sich mit Goldchlorid zu einer in Nadeln, mit Platinchlorid zu einer in gelben Octaëdern krystallisirenden Doppelverbindung.

Paraconiin, isomer mit Coniin, also von der Zusammensetzung: $C_8H_{15}N$. Während das Coniin eine secundäre Base ist, hat das Verhalten des Paraconiins zu Jodäthyl ergeben, dass es als eine tertiäre aufgefasst werden muss.

Das Paraconiin ist künstlich aus Dibutyraldin [1]), einem Producte der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Butyraldehyd, dargestellt worden. Das Dibutyraldin wird mit wenig Alkohol auf 130° bis 150° im geschlossenen Rohre erwärmt, nach dem Oeffnen desselben noch einmal bis 200° erhitzt. Nach mehrmaliger Destillation des Productes mit Wasserdampf wird das gewonnene Gemenge von Kohlenwasserstoffen und Basen zur Entfernung der ersteren, nach dem Uebersättigen mit Salzsäure, mit Aether geschüttelt. Die alkalisch gemachte Salzlösung giebt an Aether die entstandenen Basen ab, welche dann fractionirt werden.

Das Paraconiin geht zwischen 168° und 170° als ölige Flüssigkeit von 0,913 specif. Gew. (bei 0°) über; es ist optisch inactiv, während das Coniin rechtsdrehend wirkt. Mit einem Molecül Jodäthyl vereinigt es sich direct zu Aethylparaconiinjodür, welches in wässeriger Lösung durch Silberoxyd unter Bildung einer starken Base zersetzt wird. — Das Paraconiin wirkt, wie das Coniin, höchst giftig, auch ist es demselben in Geruch und Geschmack sehr ähnlich.

Conydrin [2]), $C_8H_{17}NO$, kommt, wie schon erwähnt, in geringen Mengen neben Coniin in den Blüthen und reifen Samen von Conium maculatum vor. Das in der Retorte zurückbleibende (vergl. S. 625) Conydrin wird durch vorsichtiges Erhitzen sublimirt, sodann durch starkes Pressen von anhängendem Coniin befreit und durch Umkrystallisiren gereinigt. (Aus 100 Kg frischer Blüthen werden 6 g reines Conydrin gewonnen, aus 100 Kg Samen 12 g.)

Das Conydrin krystallisirt in glänzenden, irisirenden Blättern, die weit unter 100° schmelzen; bei stärkerem Erhitzen riecht es dem Coniin

[1]) H. Schiff, Ann. Chem. Pharm. **157**, 352 u. **166**, 88. [2]) Wertheim, daselbst **100**, 328.

Digitized by Google

sehr ähnlich, wirkt jedoch weniger giftig, als dieses. Es löst sich ziemlich leicht mit stark alkalischer Reaction in Wasser. — Das Conydrin enthält nach seiner Formel die Elemente von 1 Mol. Wasser mehr, als Coniin; durch starkes Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid geht das erstere in der That unter Wasserverlust in Coniin über.

Salzsaures Conydrin krystallisirt nicht; seine alkoholische Lösung liefert mit überschüssigem, in Weingeist gelöstem Platinchlorid schöne hyacinthrothe Krystalltafeln des Doppelsalzes: $(C_8H_{17}NOHCl)_2 . PtCl_4$.

Das Conydrin ist eine secundäre Base, wie sich aus der Einwirkung von Jodäthyl auf dasselbe ergeben hat.

Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$.

Das Nicotin ist eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit von scharfem, namentlich beim Erwärmen hervortretendem Geruch und brennend scharfem Geschmack, äusserst giftig (5 mg tödten einen Hund).

Das Nicotin erleidet beim Sieden eine geringe Zersetzung; der Siedepunkt liegt zwischen 240° und 250° [1]). Auch beim Stehen an der Luft verändert es sich unter Verharzung. Während man früher für Nicotin die Zusammensetzung C_5H_7N annahm, hat die Dampfdichte (5,607) ergeben, dass die Formel verdoppelt werden muss. Somit ist das Nicotin eine zweisäurige Base.

Das Nicotin löst sich ziemlich leicht in Wasser mit stark alkalischer Reaction, sehr leicht in Alkohol und Aether. — Es kommt in den verschiedenen Tabakspflanzen, an eine Säure (Aepfelsäure?) gebunden, vor. Durch Behandeln mit heissem Alkohol kann man dasselbe ausziehen. Der Gehalt des Tabaks an Nicotin schwankt bei den verschiedenen Sorten zwischen 1,5 und 8 Proc. Zur Gewinnung [2]) der Base erhitzt man Tabak mit stark verdünnter Schwefelsäure [3]) oder Salzsäure, dampft den Extract unter Zusatz von Holzkohlenpulver zur Trockne ein, und behandelt den Rückstand mit warmem 90procentigem Alkohol. Das nach Verdunsten des Filtrats Zurückbleibende wird in Wasser gelöst und nach Trennung von einem Harze mit Aetzkali destillirt. Das so gewonnene, geringe Mengen Ammoniak enthaltende Nicotin kann durch Behandlung seines trocknen schwefelsauren Salzes mit starkem Alkohol davon befreit werden. Das Nicotin wird am besten durch Stehenlassen über Natrium und nachherige Destillation über Aetzbaryt im Wasserstoffstrom wasserfrei und rein erhalten (Melsens) [4]).

---

[1]) Die Angaben für das specif. Gewicht schwanken zwischen 1,027 und 1,048.
[2]) Pribram, Jahresber. d. Chem. 1867, 516. [3]) Beim Destilliren des Tabaks mit wenig Wasser erhält man Nicotianin (oder Tabakscampher), eine indifferente, stickstoffhaltige Substanz. [4]) Die älteren Darstellungsmethoden sind der oben mitgetheilten ähnlich.

Digitized by Google

Die Salze des Nicotins sind im Allgemeinen nicht flüchtig, in Alkohol und Wasser löslich. Das salzsaure Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2(HCl)_2$, krystallisirt in glänzenden Blättchen, vereinigt sich mit Cadmium-, Zink-, Quecksilber- und Platinchlorid zu krystallisirenden Doppelsalzen. Das salzsaure Nicotin-Platinchlorid krystallisirt in röthlichgelben vierseitigen Prismen, welche in Wasser schwer, in Alkohol nicht löslich sind. — Das Nicotin selbst bildet mit verschiedenen Metallsalzen, z. B. Quecksilberchlorid und salpetersaurem Silber, gut charakterisirte Verbindungen. Andere Salze werden durch Nicotin gefällt; so Mangan-, Eisen-, Zink- und Bleisalze.

Man hat Nicotin der Einwirkung der verschiedensten Agentien unterworfen, ohne bisher zu einer bestimmten Ansicht über die Constitution desselben gelangt zu sein. Chlor, Brom, Jod reagiren energisch auf Nicotin unter Bildung krystallinischer Producte. Lässt man eine Lösung der Base in Aether zu gleichfalls in Aether gelöstem Brom fliessen, so erhält man eine rothe ölige Verbindung, welche aus kaltem Alkohol in hellrothen, prismatischen Krystallen von der Zusammensetzung $C_{10}H_{13}Br_5N_2$ krystallisirt. Da durch Kali, Ammoniak etc. diesem Producte Brom entzogen wird unter Bildung von Dibromnicotin, $C_{10}H_{12}Br_2N_2$, so ist dasselbe als bromwasserstoffsaures Dibromnicotindibromid,

$$C_{10}H_{12}Br_2N_2 \,.\, HBr \,.\, Br_2,$$

aufzufassen. — Das Dibromnicotin, welches in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich ist, vereinigt sich mit Säuren zu Salzen, welche besser, als die des Nicotins krystallisiren. — Durch Einwirkung einer ätherischen Jodlösung auf Nicotin entsteht eine in langen dichroïtischen Nadeln krystallisirende Verbindung, wahrscheinlich von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}N_2 \,.\, HJ \,.\, J_2$.

Nach Huber[1]) soll Nicotin bei der Oxydation mit einem Gemisch von saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure eine Amidosäure, $C_6H_5NO_2$, liefern. Nach Weidel[2]) ist dieselbe identisch mit der, von ihm durch Oxydation des Nicotins mittelst Salpetersäure gewonnenen Nicotinsäure, welche durch Zusatz von 1 Thl. des Alkaloïds zu 25 Thln. abgekühlter rauchender Salpetersäure entsteht. Die nach dem Eindampfen sich ausscheidenden Krystalle sind eine Verbindung der Nicotinsäure mit Salpetersäure. Die Nicotinsäure selbst, welche nur schwach saure Eigenschaften besitzt, sich dagegen mit Säuren vereinigt, hat die Zusammensetzung $C_{10}H_8N_2O_3$, und bildet concentrisch gruppirte Krystalle, welche schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich sind. Ihre Bildungsweise erhellt aus der Gleichung:

$$C_{10}H_{14}N_2 + O_6 = C_{10}H_8N_2O_3 + 3\,H_2O.$$

Durch Erhitzen des Nicotins mit Aetzkali werden kleine Mengen Pyridin gebildet.

---

[1]) Berl. chem. Ges. 3, 849. [2]) Jahresber. d. Chem. 1872, 750.

Digitized by Google

Wie sich Nicotin mit Methyl- und Aethyljodür leicht vereinigt (s. unten), so verbindet es sich auch mit Säurechloriden, z. B. Benzoylchlorid, zu einer zähen Masse, welche aus wasserfreiem Aether in zerfliesslichen Krystallen gewonnen wird. Die entstandene Verbindung ist Dibenzoylnicotinchlorid, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}\\(C_6H_5CO)_2\end{matrix}\right\} N_2Cl_2$.

Nach seinem Verhalten zu Jodmethyl und anderen Jodüren ist das Nicotin eine tertiäre Base; als Diamin vermag es sich mit 2 Molecülen der betreffenden Jodüre zu verbinden. Vermischt man Nicotin mit überschüssigem Jodmethyl, so erfolgt die Vereinigung von selbst; das nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte Jodür, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\} N_2J_2$, wird nach dem Waschen mit Alkohol, in welchem es sich kaum löst, aus Wasser umkrystallisirt. Durch Behandeln der wässerigen Lösung mit Silberoxyd wird eine stark alkalische, intensiv bittere Flüssigkeit erhalten, in welcher die freie Base, das Dimethylnicotinammoniumoxydhydrat, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\} N_2(OH)_2$, enthalten ist; beim Verdunsten bleibt es als zäher Rückstand übrig. Die Salze der Base krystallisiren schlecht; das Chlorür vereinigt sich mit Platinchlorid zu einem in kaltem Wasser schwer löslichen Doppelsalz, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\} N_2Cl_2 \,.\, PtCl_4$.

Diäthylnicotinammoniumjodür, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\} N_2J_2$, wird durch Erhitzen von Jodäthyl mit Nicotin auf 100° gewonnen; das gelbe krystallinische Product schiesst aus Wasser in strahligen Krystallen an. Durch Silberoxyd erhält man eine stark alkalische Lösung der freien Base, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\} N_2(OH)_2$, welche in hohem Grade unbeständig ist. — Wie Jodäthyl, so wirkt Bromäthyl; es vereinigt sich mit Nicotin zu höchst zerfliesslichen Krystallen. Das Jodür und das Bromür der Base spalten sich beim Erhitzen wieder in Nicotin und Jod- resp. Bromäthyl. — Die Doppelverbindung des Chlorürs mit Goldchlorid, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\} N_2Cl_2 \,.\, (AuCl_3)_2$, krystallisirt aus heissem Wasser in goldgelben Nadeln, die mit Platinchlorid, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\} N_2Cl_2 \,.\, PtCl_4$, in orangerothen rhombischen Säulen.

Die durch Vereinigung des Nicotins mit Amyljodür entstehende Verbindung, sowie andere Salze der entsprechenden Base sind nicht näher beschrieben.

Digitized by Google

Sparteïn[1]), $C_{15}H_{26}N_2$.

Das Sparteïn ist ein farbloses, dickflüssiges Oel von schwachem, anilinartigem Geruch, bitterem Geschmack, stark alkalisch reagirend; es siedet bei 288°, löst sich kaum in Wasser und färbt sich an der Luft braun. In seinen giftigen Wirkungen steht dasselbe dem Coniin und Nicotin erheblich nach. — Aus dem Verhalten des Sparteïns zu Jodäthyl geht hervor, dass es ein **tertiäres Diamin**, wie das Nicotin, ist.

Dies sauerstofffreie Alkaloïd kommt im *Spartium Scoparium* vor; zu seiner Darstellung wird die Pflanze mit sehr verdünnter Schwefelsäure erwärmt, der stark eingedampfte Auszug mit Natronlauge destillirt, und das mit Salzsäure neutralisirte, zur Trockne gebrachte Destillat mit feuchtem Aetzkali erhitzt. Das Sparteïn geht als Oel über und wird durch längeres Erwärmen über Natrium und Rectificiren im Wasserstoffstrom rein erhalten.

Die Verbindungen des Sparteïns mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure sind amorphe harzartige Producte, welche jedoch mit einigen Metallsalzen gut krystallisirende Doppelverbindungen liefern. **Salzsaures Sparteïn-Chlorzink** bildet weisse glänzende Nadeln; **salzsaures Sparteïn-Goldchlorid**, $C_{15}H_{26}N_2 . 2HCl . (AuCl_3)_2$, krystallisirt aus Salzsäure in gelben Blättchen, **salzsaures Sparteïn-Platinchlorid**, $C_{15}H_{26}N_2 . 2HCl . PtCl_4 + H_2O$, wird als gelber krystallinischer Niederschlag gewonnen. — **Jodwasserstoffsaures Sparteïn-Jodzink**,

$$C_{15}H_{26}N_2 . 2HJ . ZnJ_2,$$

bildet feine, am Licht sich bräunende Nadeln. — **Pikrinsaures Sparteïn** krystallisirt dem pikrinsauren Kali ähnlich.

Das Verhalten des Sparteïns gegen verschiedene Agentien ist noch kaum untersucht; nur die Producte der Einwirkung von Jodäthyl auf die Base sind rein dargestellt worden. Durch Erhitzen gleicher Volume Sparteïn, Jodäthyl und Alkohol auf 100° bildet sich die Verbindung

$$\left.\begin{matrix} C_{15}H_{26} \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N_2J_2,$$

welche durch Kali **nicht** zersetzt wird, jedoch durch Behandeln mit Silberoxyd eine starke Base liefert, demnach als Jodür einer Diammoniumbase zu betrachten ist. Dasselbe krystallisirt in langen Nadeln; durch Digeriren mit Chlorsilber gewinnt man das entsprechende Chlorür, welches mit Zink- und Platinchlorid krystallisirende Doppelsalze bildet.

Erhitzt man die durch Silberoxyd aus dem Jodür erhaltene wässerige Lösung der freien Base, $\left.\begin{matrix} C_{15}H_{26} \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N_2(OH)_2$, mit alkoholischem Jodäthyl,

[1]) **Stenhouse**, Ann. Chem. Pharm. **78**, 15.

Digitized by Google

so entsteht Diäthylsparteïnammoniumjodür, $\left.\begin{matrix}C_{15}H_{26}\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2J_2$. Die freie Base kann auf gewöhnlichem Wege durch Silberoxyd, jedoch nur in Lösung, gewonnen werden. Das Chlorür bildet mit Platinchlorid ein, in Wasser leicht lösliches, in strahligen Krystallen anschiessendes Doppelsalz,

$$\left.\begin{matrix}C_{15}H_{26}\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}N_2Cl_2 \,.\, PtCl_4.$$

Sauerstoffhaltige Alkaloïde.

Die ausserordentlich grosse Zahl der in diesem Abschnitte zu beschreibenden Verbindungen ist schwer in eine systematische Ordnung zu bringen. Die zuerst abgehandelten stickstoffreichen Körper gehören ihrer Zusammensetzung nach eigentlich zu den Harnsäurederivaten (s. Bd. III, 2, S. 497 ff.); wegen der nahen Beziehungen jedoch, in welchen einige derselben zu den beiden Alkaloïden Theobromin und Caffeïn stehen, geht der Beschreibung dieser die des Xanthins, Guanins etc. voran. An diese Körpergruppe schliessen sich die Opium- und China-Alkaloïde, welchen endlich eine grosse Zahl der wichtigsten Alkaloïde, die möglichst nach der Zahl der Kohlenstoffatome geordnet sind, angereiht ist.

Xanthin (Xanthicoxyd, harnige Säure), $C_5H_4N_4O_2$.

Das Xanthin ist ein normaler Bestandtheil des Thierkörpers; es wurde zuerst in Harnsteinen aufgefunden, kommt jedoch regelmässig, wenn auch in sehr geringen Mengen (0,02 Proc.), im Muskelfleisch, in der Milz, Leber, Pankreasdrüse neben anderen Basen (Sarkin, Guanin), auch im Harne vor; der Gehalt des letzteren an Xanthin soll nach dem Gebrauch von Schwefelbädern vermehrt werden.

Das Xanthin ist ein gelblichweisses Pulver, welches in kaltem Wasser fast unlöslich ist, sich leichter, jedoch immer schwer, in kochendem löst; aus letzterem scheidet es sich als schwach krystallinische Haut ab. Das, aus seinen Salzlösungen durch Ammoniak gefällte Xanthin ist leichter löslich, als das durch Eindampfen gewonnene.

Zur Darstellung der Base aus thierischen Substanzen verwendet man fein gehacktes Pferdefleisch, welches nach längerem Behandeln mit kaltem Wasser einmal aufgekocht wird; die Extracte werden mit Barytwasser kurz erbitzt, dann filtrirt und eingeengt. Nach längerem Stehen scheidet sich Kreatin, gemengt mit Xanthin und Sarkin (s. unten) ab, welche letztere durch Schlämmen von dem Kreatin getrennt werden können; aus der Mutterlauge wird das Xanthin durch essigsaures Kupfer gefällt,

Digitized by Google

der Niederschlag in Salzsäure gelöst und mittelst Schwefelwasserstoffs zersetzt. Das Filtrat liefert beim Eindampfen salzsaures Xanthin, während salzsaures Sarkin gelöst bleibt. Ersteres wird durch Umkrystallisiren aus Salzsäure mit Hülfe von Thierkohle gereinigt; die Lösung des Salzes liefert, mit Ammoniak versetzt, Xanthin.

Dasselbe bildet sich in wechselnden Mengen bei der Behandlung von Guanin [1]) mit Salzsäure und chlorsaurem Kali neben Guanidin, Parabansäure und anderen Producten; ferner gewinnt man Xanthin durch Eintragen von salpetrigsaurem Kali in eine heisse Lösung von Guanin in starker Salpetersäure; nach dem Auftreten rother Dämpfe verdünnt man mit viel Wasser, löst den gelben, flockigen Niederschlag, welcher wahrscheinlich auch Nitroxanthin enthält, in heisser Ammoniakflüssigkeit, und setzt Eisenvitriol so lange hinzu, bis schwarzes Oxydoxydul abgeschieden wird. Das zur Trockne verdampfte Filtrat giebt an kaltes Wasser schwefelsaures Ammon ab, während Xanthin zurückbleibt. Sarkin liefert bei gleicher Behandlung ebenfalls Xanthin.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Guanin wird durch folgende Gleichung erläutert:

$$\underbrace{C_5H_5N_5O}_{\text{Guanin}} + NOOH = N_2 + H_2O + \underbrace{C_5H_4N_4O_2}_{\text{Xanthin.}}$$

Nach dieser Reaction wird das Guanin als Xanthin aufzufassen sein, in welchem ein Sauerstoffatom durch Imid substituirt ist:

$$C_5H_4N_4O(NH)''.$$

Endlich bildet sich dasselbe neben Sarkin durch Reduction der Harnsäure mit Natriumamalgam (s. dies Lehrb. III, 2, 500).

Das Xanthin ist eine schwache Base, welche jedoch starken Basen gegenüber die Rolle einer Säure spielt. Das salzsaures Xanthin, $C_5H_4N_4O_2HCl$, bildet mikroskopische, glänzende Blättchen, welche schwer in Wasser löslich sind und sich mit Platinchlorid zu einem in gelben Nadeln krystallisirenden Doppelsalze vereinigen. Saures schwefelsaures Xanthin, $C_5H_4N_4O_2H_2SO_4 + 2H_2O$, wird in dünnen, durchsichtigen Schuppen erhalten. Durch Erhitzen von Xanthin mit Barytwasser entsteht die schwerlösliche Verbindung $Ba(OH)_2 . C_5H_4N_4O_2$; durch Vermischen einer Lösung von Xanthin in Ammoniak mit salpetersaurem Silber scheidet sich als Gallerte das Salz, $C_5H_2Ag_2N_4O_2 . H_2O$, aus. Wird diese Verbindung mit Jodmethyl erhitzt, so entsteht ein, dem Theobromin isomerer Körper von der Zusammensetzung $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$ (Strecker).

---

[1]) Strecker, Jahresber. d. Chem. 1861, 524 u. 526

Digitized by Google

Sarkin (Syn. Hypoxanthin[1]), $C_5H_4N_4O$.

Diese stickstoffreiche Substanz[2]) findet sich fast immer neben Xanthin (s. dieses) und kann von diesem auf die S. 633 angegebene Weise getrennt werden, da salzsaures Xanthin viel schwerer löslich ist, als das salzsaure Sarkin. Das Filtrat von jenem liefert beim Eindunsten dann salzsaures Sarkin.

Man kann auch den durch essigsaures Kupfer gewonnenen Niederschlag, in heissem Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zerlegen, das aus dem gelblichen Filtrat auskrystallisirte unreine Sarkin in heissem Wasser lösen und nach Zusatz von wenig Bleioxydhydrat das Filtrat wieder mit Schwefelwasserstoff behandeln; die klare Flüssigkeit lässt dann beim Erkalten reines Sarkin auskrystallisiren.

Das so gewonnene Sarkin ist ein weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, welches sich leichter, als Xanthin, in kaltem und heissem Wasser ohne alkalische Reaction löst; in Alkohol ist dasselbe sehr schwer löslich. Die Salze des Sarkins sind in wässeriger Lösung nicht beständig, krystallisiren dagegen unverändert aus stark sauren Lösungsmitteln. Salzsaures Sarkin, $C_5H_4N_4OHCl + H_2O$, bildet lange, weisse Prismen, welche schwer in Salzsäure löslich sind. Auch die Verbindungen des Sarkins mit Salpeter- und mit Schwefelsäure krystallisiren. Andererseits existiren Verbindungen des Sarkins mit Baryt und Silberoxyd, welche den Xanthinsalzen analog zusammengesetzt sind.

Das Sarkin verhält sich in salpetersaurer Lösung bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Kali, wie das Guanin (s. vor. S., Bildungsweise des Xanthins). — Dass Sarkin sich durch längere Einwirkung von Natriumamalgam auf Harnsäure bildet, ist schon erwähnt. — Das Sarkin entsteht ferner durch Behandlung von Carnin (S. 637) mit Chlor, Brom, sowie Salpetersäure.

Guanin, $C_5H_5N_5O$.

(Von Unger[3]) im Guano entdeckt und als Xanthin beschrieben.)

Das Guanin ist ein Bestandtheil des Guanos (am reichhaltigsten ist der peruanische), kommt auch im thierischen Körper, zuweilen als pathologisches Product, vor. Das Guanin ist ein weisses, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver von sehr schwach basischen Eigenschaften. — Zu seiner Darstellung[4]) werden 10 Thle. Guano mit 3 bis 4 Thln. Kalk und über-

[1]) Die von Scherer als Hypoxanthin und Xanthoglobulin beschriebenen Körper sind mit Guanin, resp. Xanthin verunreinigtes Sarkin gewesen. [2]) Von Strecker zuerst rein dargestellt, Ann. Chem. Pharm. 102, 204 u. 108, 129. [3]) Ann. Chem. Pharm. 51, 395. [4]) Neubauer u. Kerner, daselbst 101, 318. Strecker, daselbst 118, 151.

Digitized by Google

schüssigem Wasser mehrere Stunden lang im Sieden erhalten; man filtrirt die grünliche Flüssigkeit ab, kocht den Niederschlag mit Sodalösung aus und fällt das Filtrat mit essigsaurem Natron und Salzsäure. Das ausgeschiedene Gemenge von Guanin und Harnsäure wird mit verdünnter Salzsäure erwärmt, welche nur wenig von der letzteren löst; die eingedampfte Lösung liefert salzsaures Guanin, welches durch verdünntes Ammoniak zersetzt wird. Das freie Guanin kann durch Lösen in kochender Salpetersäure von den letzten Resten Harnsäure befreit werden. Seine Verbindungen mit Säuren werden schon durch Wasser zersetzt unter Bildung von Guaninhydrat, $C_5H_5N_5O + 2H_2O$. — Salzsaures Guanin,

$$C_5H_5N_5OHCl + 2H_2O,$$

krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in Nadeln; es vereinigt sich mit Zink-, Quecksilber- und Cadmiumchlorid zu gut krystallisirenden Doppelsalzen. — Das Guanin bildet auch für sich mit Metallsalzen Doppelverbindungen; so entsteht durch Vermengen von salpetersaurem Guanin mit salpetersaurem Silber ein flockiger Niederschlag von der Zusammensetzung $C_5H_5N_5O . AgONO_2$, welcher aus Salpetersäure in Nadeln krystallisirt. — Ein Bariumsalz des Guanins, $C_5H_3BaN_5O$, gewinnt man aus der kochenden Lösung von Guanin in Barytwasser in farblosen Nadeln.

Die Zersetzung einer salpetersauren Lösung des Guanins durch salpetrigsaures Kali unter Bildung von Xanthin ist schon aufgeführt (s. S. 634). Durch Eintragen von chlorsaurem Kali in eine salzsaure Guaninlösung [1]) werden als Hauptproducte Guanidin und Parabansäure erhalten, gleichzeitig entstehen Xanthin, Harnstoff, Oxalur- und Oxalsäure, sowie Kohlensäure. — In Natronlauge gelöstes Guanin wird durch übermangansaures Kali [2]) zu sogenanntem Oxyguanin, $C_{10}H_{14}N_8O_9$ (?), oxydirt unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure, Ammoniak und Harnstoff.

Die drei oben beschriebenen stickstoffreichen Verbindungen, das Xanthin, Sarkin und Guanin, stehen ohne Zweifel in nahen Beziehungen zu einander. Das erstere kann aus den beiden anderen durch eine ziemlich einfache Reaction (s. oben) gewonnen werden; jedoch gestattet diese noch keinen tieferen Einblick in die wahre Constitution der Körper.

Carnin, $C_7H_8N_4O_3$.

Das Carnin wird aus heissem Wasser in weissen Drusen von mikroskopischen Krystallen gewonnen, welchen die Formel, $C_7H_8N_4O_3 + H_2O$, zukommt; es ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Aether gar nicht löslich; die heisse wässerige Lösung reagirt neutral.

Diese neuerdings von Weidel [3]) entdeckte und beschriebene Base ist im Fleischextracte enthalten (bis zu etwa 1 Proc. desselben). Die warme

---

[1]) Strecker, Jahresber. d. Chem. 1858, 546 u. 1861, 524; vergl. auch diesen Bd. S. 555. [2]) Kerner, Ann. Chem. Pharm. 103, 253. [3]) Daselbst 158, 353.

Digitized by Google

Lösung desselben in 6 bis 7 Thln. Wasser wird mit concentrirtem Barytwasser möglichst genau ausgefällt, aus dem erkalteten Filtrate scheidet basisch essigsaures Blei einen hellbraunen Niederschlag aus, welcher mit kochendem Wasser behandelt wird; aus dem siedend heissen Filtrat fällt man mit Schwefelwasserstoff Blei aus; die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit wird nach dem Eindampfen mit salpetersaurem Silber gefällt, und der mit wenig Ammoniak gewaschene Niederschlag in heissem Wasser mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt; das Filtrat liefert Carnin, welches durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser mit Thierkohle gereinigt wird.

Das Carnin ist eine sehr schwache Base, kann aber auch als schwache Säure fungiren. Salzsaures Carnin, $C_7H_8N_4O_3HCl$, scheidet sich aus warmer Salzsäure in glasglänzenden Nadeln ab, deren Lösung mit Platinchlorid das Doppelsalz $(C_7H_8N_4O_3HCl)_2 . PtCl_4$ als sandiges Krystallpulver ausscheidet. Der durch salpetersaures Silber in Carninlösungen entstehende flockige Niederschlag hat die Zusammensetzung:

$$(C_7H_7AgN_4O_3)_2 . AgONO_2.$$

Das Carnin wird durch Chlor, Brom, sowie durch Salpetersäure in Sarkin umgewandelt, und zwar entsteht beim Eindampfen von Carninlösungen mit jenen Reagentien chlor-, bromwasserstoffsaures, resp. salpetersaures Sarkin. Die Einwirkung von Brom scheint nach folgender Gleichung zu erfolgen:

$$C_7H_8N_4O_3 + 2Br = C_5H_4N_4OHBr + CH_3Br + CO_2.$$

Protamin [1]), ist eine stickstoffreiche Base genannt worden, welche in den Samenfäden des Rheinlachses neben Xanthin und Sarkin in nicht unbeträchtlicher Menge vorkommt und nach der Formel, $C_9H_{21}N_5O_3$, zusammengesetzt ist, wie Analysen des Platinchloriddoppelsalzes ergeben haben.

Die im Folgenden beschriebenen Basen, das Theobromin und das Caffeïn, sind vielleicht Methylderivate des Xanthins, und zwar ersteres Dimethyl-, das letztere Trimethyl-Xanthin.

Theobromin, $C_7H_8N_4O_2$.

Das Theobromin ist ein weisses, bitter schmeckendes Krystallpulver, welches in kaltem Wasser sehr schwer, ziemlich leicht in heissem löslich ist und sich ähnlich gegen Alkohol verhält. Bei 295° sublimirt es in glänzenden Kryställchen.

Zur Gewinnung [2]) dieser Base, welche in den Cacaobohnen (bis zu $1/2$ Proc.) vorkommt, werden diese mit Wasser digerirt; den durch Lein-

[1]) Miescher, Berl. chem. Ges. 7, 376; vergl. auch Piccard, daselbst S. 1714. [2]) Woskresensky, Ann. Chem. Pharm. 41, 125; vergl. auch Mitscherlich, Jahresber. d. Chem. 1859, 595.

Digitized by Google

wand filtrirten Auszug versetzt man vorsichtig mit essigsaurem Blei, behandelt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und dampft nach Entfernung des Schwefelbleis zur Trockne ein. Dem Rückstand entzieht man die Base durch heissen Alkohol und krystallisirt öfter um. — Mit Säuren bildet das Theobromin, als schwache Base, krystallisirende, jedoch leicht zersetzbare Salze, welche schon bei 100° Säure verlieren, auch durch Wasser zerlegt werden. Salzsaures Theobromin, $C_7H_8N_4O_2HCl$, wird aus concentrirter Salzsäure krystallisirt erhalten; es vereinigt sich mit Platinchlorid zu einem, in monoklinen Prismen anschiessenden Doppelsalz, $(C_7H_8N_4O_2HCl)_2 . PtCl_4 + 4 H_2O$. Das Theobromin bildet mit salpetersaurem Silber in salpetersaurer Lösung ein schwer lösliches, in schönen silberweissen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, $C_7H_8N_4O_2 . AgONO_2$. Durch Zusatz von salpetersaurem Silber zu einer ammoniakalischen Theobrominlösung und Erhitzen derselben entsteht ein körniger Niederschlag von Theobrominsilber, $C_7H_7AgN_4O_2$; nach der Zusammensetzung dieser Verbindung besitzt Theobromin auch schwach saure Eigenschaften.

Eine dem Theobromin isomere Verbindung bildet sich durch Erhitzen des Xanthinsilbers (s. dieses S. 634) mit Jodmethyl, während das Theobrominsilber, in gleicher Weise behandelt, unter Abscheidung von Jodsilber in Caffeïn übergeht (s. dieses). — Durch Einwirkung von Chlor auf Theobromin bei Gegenwart von Wasser bildet sich neben salzsaurem Methylamin Amalinsäure, $C_{12}H_{12}N_4O_7$ (vergl. die analoge Zersetzung des Caffeïns a. folg. S.).

Caffeïn (Methyltheobromin, Theïn, Guaranin).

Zusammensetzung: $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O$.

Das Caffeïn krystallisirt aus seiner wässerigen Lösung in langen, biegsamen, seideglänzenden Nadeln, welche ein Molecül Krystallwasser enthalten, dieses bei 100° verlieren und welche bei 235° schmelzen. Dasselbe löst sich schwer in kaltem Wasser und Alkohol ohne alkalische Reaction, ist eine schwache Base, welche mit Säuren sauer reagirende, leicht zersetzbare Salze bildet.

Das Caffeïn ist im Caffee (bis zu 1 Proc.), im Thee (bis 2 Proc.), am reichsten in der Guarana (bis zu 5 Proc.) enthalten; es wird in der Regel genau so, wie das Theobromin gewonnen. Verwendet man Thee zur Darstellung, so kann man folgenden Weg [1]) einschlagen: Der stark eingedampfte Auszug von 50 Kg Thee wird mit $2^1/_2$ Kg Bleiglätte versetzt, zum Syrup concentrirt und mit 4 Kg kohlensauren Kalis und 40 Kg Weingeist digerirt. Nachdem der letztere abdestillirt ist, löst man den Rückstand in 5 bis 7 Kg heissem Wasser und lässt krystallisiren.

---

[1]) Grosschopff, Jahresber. d. Chem. 1866, 470.

Digitized by Google

Eine theoretisch interessante Bildungsweise des Caffeïns ist schon erwähnt. Durch 12stündiges Erhitzen von Theobrominsilber mit Jodmethyl [1]) auf 100⁰ im zugeschmolzenen Rohr bildet es sich nach der Gleichung:

$$C_7H_7AgN_4O_2 + CH_3J = AgJ + C_7H_7(CH_3)N_4O_2.$$

Diese Synthese führt nothwendig zu der Annahme, dass Caffeïn Methyltheobromin ist.

Einige Umwandlungen des Caffeïns sind dadurch interessant, dass die bei denselben auftretenden Zersetzungsproducte auf nahe Beziehungen dieser Pflanzenbase zu Producten des thierischen Stoffwechsels hinweisen. Lässt man Chlorgas [2]) auf mit Wasser angerührtes Caffeïn einwirken, so lösen sich die Krystalle; die Lösung enthält neben Monochlorcaffeïn, $C_8H_9ClN_4O_2$, Chlorcyan, salzsaures Methylamin, Amalinsäure und als Zersetzungsproduct der letzteren Cholestrophan.

Beim Eindampfen scheidet sich zuerst Amalinsäure in Körnern ab, bald darauf Chlorcaffeïn in weissen Flocken, im stark eingedampften Filtrat bleibt salzsaures Methylamin in Lösung, während Cholestrophan auskrystallisirt. Die Amalinsäure ist zweifellos ein Abkömmling des Alloxantins und zwar Tetramethylalloxantin, $C_8(CH_3)_4N_4O_7$, während das Cholestrophan als Dimethylparabansäure aufzufassen ist (s. dies Lehrb. III, 2, 528). Die Entstehung der Producte aus Chlorcaffeïn kann mit Ausnahme des Cholestrophans durch folgende Gleichung erläutert werden:

$$2\,C_8H_9ClN_4O_2 + 3\,H_2O + 2\,Cl = 2\,CNCl + 2\left.\begin{matrix}CH_3\\H_3\end{matrix}\right\}NCl + \underbrace{C_{12}H_{12}N_4O_7}_{\text{Amalinsäure.}}$$

Die Amalinsäure wird durch Alkalien veilchenblau gefärbt, die Einwirkung von Chlor eignet sich daher zum Nachweis von Caffeïn; dampft man eine in Chlorwasser gelöste Spur Caffeïn zur Trockne, so wird der zurückbleibende braunrothe Fleck durch Ammoniak mit schön violetter Farbe gelöst. — Aehnlich dem Chlor, wenn auch langsamer, wirkt Salpetersäure [3]); nach längerem Erhitzen und Eindampfen der Lösung ist neben Mononitrocaffeïn Cholestrophan, welches zuerst als Nitrotheïn beschrieben ist, entstanden.

Durch Einwirkung von Brom auf Caffeïn bildet sich Monobromcaffeïn.

Beim Erhitzen von Caffeïn mit Barytwasser [4]) oder alkoholischer Kalilauge bildet sich zunächst unter Aufnahme eines Mol. Wasser und Austritt eines Mol. Kohlensäure Caffeïdin nach der Gleichung:

$$C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O = C_7H_{12}N_4O + CO_2.$$

---

[1]) Strecker, Ann. Chem. Pharm. **118**, 170. [2]) Rochleder, Ann. Chem. Pharm. **69**, 120; **71**, 1; **73**, 56; vergl. auch Strecker, Jahresber. d. Chem. 1861, 529. [3]) Stenhouse, Ann. Chem. Pharm. **46**, 229. [4]) Strecker, Jahresber. d. Chem. 1861, 521.

Digitized by Google

Nach Abscheidung des kohlensauren Baryts sättigt man das Filtrat mit Schwefelsäure; aus der, vom schwefelsauren Baryt getrennten Flüssigkeit erhält man schwefelsaures Caffeïdin in langen Prismen. Das aus demselben freigemachte Caffeïdin ist amorph, eine stärkere Base, als das Caffeïn. Erhitzt man dieses längere Zeit mit Barytwasser[1]), so geht die Zersetzung unter Bildung von Ammoniak, Methylamin, Ameisen- und Kohlensäure und Sarkosin weiter, wie die folgende Gleichung lehrt:

$$\underbrace{C_8H_{10}N_4O_2}_{\text{Caffeïn}} + 6\,H_2O = NH_3 + 2\left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N + HCOOH$$
$$+ 2\,CO_2 + CH_2(NHCH_3)COOH.$$

Das Caffeïn vereinigt sich beim starken Erhitzen mit Methyl- oder Aethyljodür zu den krystallisirenden Jodüren $C_8H_{10}N_4O_2 \,.\, CH_3J$ und $C_8H_{10}N_4O_2 \,.\, C_2H_5J$, welche noch nicht näher untersucht sind.

Mit Salzsäure tritt Caffeïn in zwei Verhältnissen zusammen; durch Lösen desselben in concentrirter Salzsäure entsteht das einfach saure Salz $C_8H_{10}N_4O_2HCl$, welches schön krystallisirt, durch Behandeln mit trockner Salzsäure das zweifach saure. Das erstere bildet mit Goldchlorid das aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirende Salz $C_8H_{10}N_4O_2HCl \,.\, AuCl_3$, mit Platinchlorid körnige gelbe Krystalle der Verbindung

$$(C_8H_{10}N_4O_2HCl)_2 \,.\, PtCl_4.$$

Das Caffeïn vereinigt sich direct mit verschiedenen Metallsalzen, wie salpetersaurem Silber, Chlor- und Cyanquecksilber etc. zu krystallisirenden Doppelverbindungen.

Aethyltheobromin[2]), $C_7H_7(C_2H_5)N_4O_2$, durch Erhitzen von Theobrominsilber mit Jodäthyl auf 100^0 gewonnen, bildet prismatische, über 270^0 schmelzende, sublimirbare Krystalle; es ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und besitzt schwach basische Eigenschaften.

Alkaloïde des Opiums.

Das Opium, der eingetrocknete, durch Einschnitte in die Samenkapseln verschiedener Mohnsorten gewonnene Milchsaft enthält eine grosse Anzahl von Alkaloïden, welche meist an Mekonsäure (s. dies Lehrb. II, 650) gebunden sind.

Von denselben sind das Morphin, Codeïn, Thebaïn, Papaverin, Narcotin und Narceïn, sämmtlich einsäurige Basen, am genauesten untersucht. Man unterscheidet eine grosse Anzahl Opiumsorten, deren

---

[1]) Schultzen, Jahresber. d. Chem. 1867, 516 u. Strecker, daselbst 1871, 786. [2]) Philips, Berl. chem. Ges. 9, 1308.

Digitized by Google

Gehalt an Alkaloïden ein sehr verschiedener ist; Morphin und Narcotin sind meistens in grösster Menge vorhanden. Uebrigens ist der Grad der Reife von Einfluss auf die Quantitäten Morphin etc. — Auch in anderen Theilen des Mohns sind die oben genannten Alkaloïde nachzuweisen, namentlich unmittelbar vor der Reife.

Morphin (Morphium).

Zusammensetzung: $C_{17}H_{19}NO_3$.

Das, nach den weiter unten gegebenen Vorschriften dargestellte Morphin krystallisirt mit Wasser, und ist nach der Formel $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$ zusammengesetzt; es bildet luftbeständige, weisse Prismen, welche sich in etwa 1000 Thln. kalten, 4- bis 500 Thln. siedenden Wassers mit alkalischer Reaction lösen. In Weingeist ist Morphin ziemlich, in Aether kaum löslich. Bei 120° schmilzt es unter Wasserverlust zu einem, in der Kälte krystallisirenden Oel, dem wasserfreien Morphin; bei stärkerem Erhitzen färbt es sich purpurn und verbrennt endlich. Das Morphin wirkt schon in kleinen Dosen stark betäubend. Kleine Mengen desselben lassen sich durch die intensiv rothgelbe Färbung beim vorsichtigen Erwärmen mit Salpetersäure nachweisen.

Zur Darstellung des Morphins sind zahlreiche Methoden [1]) beschrieben worden. Man kocht [2]) 20 Thle. zerschnittenes Opium mit 60 Thln. Wasser, presst den Rückstand aus und wiederholt das Auskochen noch zweimal. Die auf die Hälfte eingedampften Extracte werden in kochende Kalkmilch (5 Thle. CaO und 40 Thle. Wasser) eingetragen und dann filtrirt; der rückständige Kalk wird mehrmals ausgekocht. Die auf 40 Thle. eingeengten Filtrate werden kochend mit 2 Thln. Salmiak versetzt, und nach längerem Erhitzen zum Krystallisiren abgekühlt. Das sich langsam ausscheidende Morphin reinigt man endlich durch Lösen in Salzsäure, Kochen der Lösung mit Kalkmilch und Fällen mit Salmiak.

Nach einer anderen Vorschrift (Robertson-Gregory's Methode) wird der, durch Digeriren des Opiums bei 40° erhaltene wässerige Auszug, nachdem er unter Zusatz von Marmor stark eingeengt ist, mit Chlorcalcium behandelt, durch welches mekonsaurer Kalk nebst Farbstoffen gefällt wird; das Filtrat liefert Krystalle von salzsaurem Morphin und Codeïn, aus deren Lösung Ammoniak nur Morphin fällt. — Nach anderen Methoden wird Ausziehen des Opiums mit salzsäure- oder essigsäurehaltigem Wasser, mit Weingeist, Fällen des Extracts mit Ammoniak u. s. f. empfohlen.

Verbindungen des Morphins mit Säuren sind in grosser Menge dargestellt. Dasselbe ist eine einsäurige Base. Die Salze sind

[1]) Vergl. Gmelin, Handb. d. organ. Chem. 4. Aufl. 4. 1327. [2]) Fr. Mohr, Ann. Chem. Pharm. 35, 120.

meist in Wasser und Alkohol löslich, von bitterem Geschmack und giftiger Wirkung; hier sind nur die wichtigsten beschrieben:

Salzsaures Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3HCl + 3H_2O$, krystallisirt in zarten, seideglänzenden Prismen; es bildet mit 2 Mol. Quecksilberchlorid eine krystallisirende Doppelverbindung, sowie mit Platinchlorid ein normal zusammengesetztes Doppelsalz, welches sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung einer Platinbase zersetzt. — Jodwasserstoffsaures Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3HJ$, bildet glänzende feine Nadeln, welche in kaltem Wasser kaum löslich sind. Auch fluorwasserstoffsaures und salpetersaures Morphin sind gut krystallisirende Salze.

Das schwefelsaure Morphin, $(C_{17}H_{19}NO_3)_2H_2O_2SO_2 + 5H_2O$, bildet büschelförmig vereinigte Nadeln, welche in 2 Thln. kaltem Wasser löslich sind. — Das kohlensaure Morphin wird durch Lösen von Morphin in, mit Kohlensäure unter Druck gesättigtem Wasser in Prismen erhalten, welche sich sehr leicht zersetzen. — Das essigsaure Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3C_2H_4O_2 + H_2O$, krystallisirt in weissen, seideglänzenden Nadeln.

Das Morphin wird aus seinen Salzen durch starke Basen abgeschieden, fällt aber selbst einige Kupfer-, Blei-, Eisen- und Quecksilbersalze. Silber- und Goldsalze werden von Morphin und dessen Salzen leicht unter Abscheidung der Metalle reducirt. — Eisenchlorid bringt in den Lösungen der Morphiumsalze eine dunkelblaue Färbung hervor.

Die Producte der energischen Einwirkung von Chlor, Brom, Jod auf Morphin sind nicht untersucht. — Durch Erhitzen der Base mit Aetzkali auf 200° wird Methylamin entwickelt. — Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf in Wasser suspendirtes Morphin soll eine Nitrosoverbindung, $C_{17}H_{18}(NO)NO_3 + H_2O$, welche als gelbes Krystallpulver abgeschieden wird, entstehen [1]), während durch Reaction gleicher Molecüle salpetrigsauren Silbers und salzsauren Morphins [2]) unter Stickoxydentwickelung salzsaures Oxymorphin gebildet wird, aus dessen Lösung die freie Base, $C_{17}H_{18}(OH)NO_3$, durch Ammoniak als glänzendes, aus Nadeln bestehendes Pulver gefällt wird. Das Hydrat des Oxymorphins, $C_{17}H_{18}(OH)NO_3 . H_2O$, ist nach Hesse [3]) mit dem, zuweilen im Opium vorkommenden Pseudomorphin, $C_{17}H_{21}NO_5$, identisch.

Beim Behandeln von Morphin mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure oder beim Ueberleiten wasserfreier Schwefelsäure entsteht Sulfomorphid [4]), $C_{34}H_{36}N_2SO_8$, vielleicht dem Sulfobenzid analog zusammengesetzt: $SO_2 \begin{cases} C_{17}H_{18}NO_3 \\ C_{17}H_{18}NO_3 \end{cases}$ [5]).

[1]) Im Widerspruch mit Schützenberger's Angaben, Ann. Chem. Pharm. **108**, 346. [2]) Schützenberger, Jahresber. d. Chem. 1865, 446. [3]) Ann. Chem. Pharm. **141**, 87. [4]) Arppe, daselbst **55**, 99. [5]) Nach Matthiessen entsteht schwefelsaures Apomorphin.

Digitized by Google

Apomorphin, $C_{17}H_{17}NO_2$. Das salzsaure Salz dieser Base entsteht durch Erhitzen von Morphin mit überschüssiger, mässig starker Salzsäure [1]) auf 140 bis 150° im geschlossenen Rohr. Der Röhreninhalt wird in Wasser gelöst, mit doppelt kohlensaurem Natron die Base ausgefällt und in Aether gelöst. Durch Zusatz von wenig starker Salzsäure gewinnt man das reine salzsaure Apomorphin. — Auch durch Erhitzen von salzsaurem Morphin mit Chlorzinklösung [2]) auf 110° bildet sich Apomorphin. Dasselbe ist aus dem Morphin durch Abspaltung eines Molecüls Wasser entstanden:

$$C_{17}H_{19}NO_3 = H_2O + C_{17}H_{17}NO_2.$$

Die freie, durch doppelt kohlensaures Natron schneeweiss gefällte Base färbt sich an der Luft schnell grün, ihre wässerige Lösung wird allmälig smaragdgrün. In Alkohol, Aether und Chloroform ist Apomorphin löslich. Durch Behandeln desselben mit concentrirter Salpetersäure tritt eine blutrothe Färbung auf.

Das Apomorphin und seine Verbindung mit Salzsäure, $C_{17}H_{17}NO_2HCl$, welche farblose rhombische Krystalle bildet, wirken in kleinen Dosen stark brechenerregend. Dadurch also, dass aus dem Morphin die Elemente eines Molecüls Wasser ausgeschieden sind, ist die physiologische Wirkung total verändert. — Die Lösung des Apomorphins in Kalilauge färbt sich durch Sauerstoffabsorption zuerst purpurroth, dann schwarz, und kann deshalb zur Bestimmung des Sauerstoffs dienen.

Morphin zeigt durch sein Verhalten gegen Jodmethyl und Jodäthyl den Charakter einer tertiären Base. Durch Erhitzen mit Jodmethyl (welchem absoluter Alkohol zugesetzt wird) auf 100° entsteht das Jodür, $C_{17}H_{19}CH_3NO_3J + H_2O$, in glänzenden Prismen, aus deren wässerigen Lösung durch Behandeln mit Silberoxyd eine starke, nicht krystallisirende Base gewonnen wird. — Das Jodäthyl verhält sich gegen Morphin ganz analog; durch mehrstündiges Erwärmen auf 100° entsteht die, in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung, $C_{17}H_{19}C_2H_5NO_3J + \frac{1}{2}H_2O$, welche durch Kalilauge nicht zersetzt wird, während Silberoxyd derselben Jod, unter Bildung einer starken, amorphen Base, entzieht.

Codeïn, Methylmorphin.

Zusammensetzung: $C_{18}H_{21}NO_3 = C_{17}H_{18}(CH_3)NO_3$.

Das wasserfreie Codeïn krystallisirt aus Aether in grossen, farblosen Octaëdern. Die wässerige Lösung des Codeïns (1 Thl. bedarf 80 Thle. Wasser von 15° zur Lösung) reagirt stark alkalisch; dasselbe ist auch in Alkohol und Aether löslich. Das Codeïn ist, wie das Morphin, ein starkes,

---

[1]) Matthiessen u. Wright, Jahresber. d. Chem. 1869, 723. Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 170. [2]) Mayer, Berl. chem. Ges. 4, 121.

betäubend wirkendes Gift. — Seine Lösungen und die seiner Salze drehen die Polarisationsebene nach links.

Der Gehalt des Opiums an Codeïn schwankt zwischen $^1/_4$ und $^3/_4$ Proc. Die wichtigste Darstellungsmethode des Alkaloïds ist schon oben (S. 641) angedeutet. Nach dem Fällen des Morphins durch Ammoniak wird das Filtrat concentrirt; die sich ausscheidenden Krystalle von salzsaurem Codeïn werden nach dem Umkrystallisiren in heisser Lösung durch Kalilauge zersetzt. Das Codeïn scheidet sich als Oel ab, welches krystallinisch erstarrt; auch die Mutterlaugen liefern beim Eindampfen noch Codeïn. Man krystallisirt dasselbe aus Aether unter Zusatz von wenig Wasser um. Auf diese Weise gewinnt man Codeïnhydrat, $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$, in weissen, seideglänzenden Schuppen, welche bei 100° ihr Wasser verlieren und schmelzen.

Umwandlungen des Codeïns: Durch Einwirkung von chlorsaurem Kali auf eine salzsaure Lösung des Codeïns bei 70° und nachheriges Ausfällen mit Ammoniak erhält man Monochlorcodeïn [1]), $C_{18}H_{20}ClNO_3$, in silberglänzenden Krystallen. Wie das Codeïn, bildet es leicht krystallisirende Salze. — Eine andere chlorhaltige Base, das Chlorocodid [2]), $C_{18}H_{20}ClNO_2$, welches 1 Atom Sauerstoff weniger enthält, als das Chlorcodeïn, entsteht durch zwölfstündiges Erhitzen von Codeïn mit überschüssiger Salzsäure im Wasserbade nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{21}NO_3 + HCl = H_2O + C_{18}H_{20}ClNO_2.$$

Diese Base ist ziemlich unbeständig. Wird ihre salzsaure Verbindung mit Wasser auf 130° bis 140° erhitzt, so erfolgt Rückbildung von salzsaurem Codeïn.

Wird dagegen Codeïn mit starker Salzsäure auf 140° im geschlossenen Rohr erwärmt, so entsteht unter Abspaltung von Wasser und Chlormethyl Apomorphin nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{21}NO_3 + HCl = H_2O + CH_3Cl + C_{17}H_{17}NO_2.$$

Dieser Zersetzungsprocess spricht für die Auffassung des Codeïns, als eines methylirten Morphins. Das Chlorocodid selbst ist nur eine intermediäre Verbindung, welche, vorübergehend gebildet, sich in Apomorphin und Chlormethyl spaltet. — Durch Erhitzen von salzsaurem Codeïn mit Chlorzink auf 170° bis 180° gewinnt man die, dem Apomorphin entsprechende und homologe Verbindung, das Apocodeïn, $C_{18}H_{19}NO_2$, welches in Wasser unlöslich ist, in Alkohol und Aether sich löst und welches sich mit Säuren zu noch wenig untersuchten Salzen vereinigt.

Durch Zusatz von, in Wasser gelöstem Brom zu fein gepulvertem Codeïn [3]) entsteht zuerst bromwasserstoffsaures Monobromcodeïn, nach fortgesetzter Einwirkung von Brom Tribromcodeïn. Durch Fällen der

---

[1]) Anderson, Ann. Chem. Pharm. 77, 368. [2]) Mathiessen und Wright, Jahresber. d. Chem. 1869, 725. Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 177, 364. [3]) Anderson, Ann. Chem. Pharm. 77, 362.

Digitized by Google

Lösung mit Ammoniak wird das Monobromcodeïn, $C_{18}H_{20}BrNO_3$, als silberweisses Krystallpulver, das Tribromcodeïn, $C_{18}H_{18}Br_3NO_3$, als schwerer, amorpher Niederschlag erhalten. — Die Einwirkung wässeriger Bromwasserstoffsäure auf Codeïn ist complicirt; ausser dem Bromocodid, $C_{18}H_{20}BrNO_2$, werden noch zwei andere Basen gebildet.

Durch Einwirkung von wässerigem Chlorjod auf salzsaures Codeïn wird ein gelbes Krystallpulver gewonnen, welches wahrscheinlich salzsaures Dijodcodeïn ist. Freies Cyan erzeugt in alkoholischer Codeïnlösung einen Niederschlag glänzender Krystallblätter, vielleicht Dicyancodeïn, $C_{18}H_{19}(CN)_2NO_3$ (?).

Mononitrocodeïn [1]), $C_{18}H_{20}(NO_2)NO_3$, entsteht durch Eintragen von Codeïn in mässig erwärmte verdünnte Salpetersäure, und wird durch Ausfällen mit Ammoniak in silberglänzenden Blättchen gewonnen. Dasselbe löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, und bildet neutrale, gut krystallisirende Salze.

Durch Erwärmen des Codeïns mit Schwefelsäure bildet sich wahrscheinlich eine dem Sulfomorphid (S. 643) analoge Verbindung.

Beim Erhitzen des Codeïns mit Kalihydrat entweicht Methylamin und Trimethylamin.

Das Codeïn vermag, mit Jodäthyl und Alkohol auf 100° erhitzt, nur 1 Molecül C_2H_5J aufzunehmen. Das entstandene Jodür,

$$C_{18}H_{21}C_2H_5NO_3J,$$

welches weisse Nadeln bildet, wird durch Kalilauge nicht zersetzt; mit Silberoxyd behandelt, verliert es Jod und geht in eine starke Ammoniumbase über, welche nicht krystallisirt. Durch Einwirkung von Jodäthyl auf letztere ist kein äthylirtes Product zu erhalten.

Salze des Codeïns. Das Codeïn ist eine starke einsäurige Base, nach seinem Verhalten zu Jodäthyl (s. oben) eine tertiäre. Seine Salze sind meist krystallisirbar, in Wasser und Alkohol löslich, nicht in Aether. Salzsaures Codeïn, $C_{18}H_{21}NO_3HCl + 2H_2O$, schiesst aus heiss gesättigter salzsaurer Lösung in Nadelbüscheln an. Sein Platinchloriddoppelsalz, $(C_{18}H_{21}NO_3HCl)_2 . PtCl_4 + 4H_2O$, wird aus verdünnten Lösungen in dunkelgelben feinen Nadeln erhalten; es erleidet beim Kochen mit überschüssigem Platinchlorid Zersetzung. — Auch mit Quecksilber- und Goldchlorid vereinigt sich salzsaures Codeïn zu Doppelsalzen. Jodwasserstoffsaures Codeïn, $C_{18}H_{21}NO_3HJ + H_2O$, bildet lange, glänzende Nadeln.

Salpetersaures Codeïn, $C_{18}H_{21}NO_3NO_2OH$, krystallisirt in kleinen Prismen, schwefelsaures Codeïn,

$$(C_{18}H_{21}NO_3)_2SO_2(OH)_2 + 5H_2O,$$

[1]) Anderson, Ann. Chem. Pharm. 77, 358.

Digitized by Google

in vierseitigen Säulen, oxalsaures Codeïn,

$$(C_{18}H_{21}NO_3)_2C_2O_2O_2H_2 + 3H_2O,$$

in kurzen Säulen.

Das Codeïn fällt Blei-, Eisen-, Kupfer-, Kobalt- und Nickelsalze; es wird aus seinen Salzen nur durch starke Basen gefällt, nicht durch Ammoniak, auch nicht durch kohlensaures Natron (Unterschied von Morphin). Eisenchlorid bringt keine Aenderung in Codeïnlösungen hervor.

Thebaïn[1]) (Paramorphin).

Zusammensetzung: $C_{19}H_{21}NO_3$.

Das Thebaïn krystallisirt ohne Wasser in weissen, silberglänzenden Blättchen, welche sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, sowie in Aether lösen; es ist in hohem Grade giftig.

Das Thebaïn kommt im Opium bis zu 1 Proc. vor. Zur Gewinnung kann man sich der Methode Mohr's (s. S. 641) bedienen; während im Filtrat sich alles Morphin befindet, enthält der durch Kalkmilch erhaltene Niederschlag das Thebaïn. Man kocht denselben nach dem Trocknen mit Alkohol aus, verdunstet den Auszug und behandelt den Rückstand mit Aether, durch welchen die Base in Lösung geht. Sie wird durch Auflösen in Säuren und Fällen mittelst Ammoniaks gereinigt. — Will man Thebaïn von Papaverin und Narcotin, welche Basen ihm häufig anhaften, reinigen, so löst man in verdünnter heisser Essigsäure und fällt mit basisch essigsaurem Blei; das Thebaïn bleibt gelöst und wird, nach Entfernung des Bleis mit Schwefelsäure, durch Ammoniak gefällt.

Die Salze des Thebaïns, einer einsäurigen Base, werden aus alkoholischer Lösung krystallisirt erhalten. Salzsaures Thebaïn, $C_{19}H_{21}NO_3HCl + H_2O$, bildet schöne, rhombische Krystalle; seine Lösung liefert mit Platinchlorid ein undeutlich krystallisirendes Doppelsalz, $(C_{19}H_{21}NO_3HCl)_2 . PtCl_4 + H_2O$.

Das Thebaïn wird aus seinen Salzen durch die Alkalien, Ammoniak, saures und neutrales kohlensaures Natron gefällt. Thebaïn färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure tief roth. Durch Chlor und Brom wird es unter heftiger Reaction verharzt; ebenso energisch wird es von Salpetersäure zersetzt.

Erhitzt man Thebaïn mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure bis zum beginnenden Kochen, so verwandelt es sich nach Hesse[2]) in zwei, mit ihm isomere Basen, das Thebaïcin und Thebenin; letzteres

---

[1]) Anderson, Ann. Chem. Pharm. **86**, 184 u. Hesse, daselbst **153**, 61.
[2]) Jahresber. d. Chem. 1870, 822.

Digitized by Google

entsteht zuerst. — Ein drittes, mit diesen Basen isomeres Alkaloïd ist das Bebirin, welches in der Rinde und den Früchten des Bebeernbaumes vorkommt.

Papaverin [1]).

Zusammensetzung: $\begin{cases} C_{20}H_{21}NO_4 \text{ nach Merck und Anderson.} \\ C_{21}H_{21}NO_4 \text{ nach Hesse [2]).} \end{cases}$

Das Papaverin krystallisirt aus Alkohol in weissen, zusammengehäuften Nadeln, ist in Wasser so gut wie unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heissem leichter löslich; es wirkt auf den Organismus nicht merklich giftig ein.

Zur Gewinnung dieser Base digerirt man den, durch Fällen des wässerigen Opiumextracts mit Natronlauge erhaltenen Niederschlag mit Alkohol, verdunstet den Auszug und löst den Rückstand in verdünnter Salzsäure. Durch wenig Ammoniak entsteht ein brauner Niederschlag, welcher, bei 100° getrocknet, mit dem gleichen Volum Alkohol behandelt wird; nach mehrtägigem Stehen scheidet sich Papaverin aus, welches von anhaftendem Narcotin durch Ueberführen in die salzsaure Verbindung und Umkrystallisiren derselben gereinigt wird.

Durch Einwirkung von Chlor auf Papaverin entsteht das chlorwasserstoffsaure Salz einer gechlorten Base, durch Eintröpfeln von Bromwasser [3]) in eine Lösung von salzsaurem Papaverin bromwasserstoffsaures Monobrompapaverin, aus welchem Ammoniak die Base, $C_{20}H_{20}BrNO_4$, frei macht. Dieselbe ist in Wasser unlöslich; aus Alkohol krystallisirt sie in kleinen, weissen Nadeln.

Vermischt man die salpetersaure Lösung von Papaverin mit concentrirter Salpetersäure, so bildet sich unter lebhafter Reaction salpetersaures Mononitropapaverin [4]), welches sich in gelben vierseitigen Tafeln ausscheidet. Durch Kochen mit Ammoniak gewinnt man die freie Base, $C_{20}H_{20}(NO_2)NO_4$, in blass rothgelben Nadeln.

Beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich Papaverin tief purpurn.

Die Salze des Papaverins, einer einsäurigen Base, sind meist schwer in Wasser löslich. Salzsaures Papaverin, $C_{20}H_{21}NO_4HCl$,

---

[1]) Nicht zu verwechseln mit einer aus den Mohnköpfen von *Papaver somniferum* dargestellten, ebenso benannten Base; vergl. Deschamps, Jahresber. d. Chem. 1864, 446. [2]) Bevor bestimmtere Beweise für diese Formel gebracht werden, soll die erstere beibehalten werden, da diese auch durch Analysen der wichtigsten Salze festgestellt ist. [3]) Anderson, Ann. Chem. Pharm. **94**, 238. [4]) Anderson, daselbst 237.

Digitized by Google

bildet rhombische Säulen, für das unbewaffnete Auge kurze Nadeln; Chlorplatin erzeugt in deren Lösung einen gelben Niederschlag des Salzes,

$$(C_{20}H_{21}NO_4HCl)_2 . PtCl_4.$$

Jodwasserstoffsaures Papaverin, $C_{20}H_{21}NO_4HJ$, wird durch Erwärmen von Papaverin mit Jodäthyl in farblosen, rhombischen Krystallen erhalten. Papaverin vermag also unter diesen Bedingungen sich nicht mit Jodäthyl zu vereinigen.

Die Verbindungen des Papaverins mit Salpeter- und Schwefelsäure krystallisiren ebenfalls. Beim Behandeln der Base mit alkoholischer Jodlösung bilden sich Polyjodide, welche durch auffallenden Pleochroïsmus ausgezeichnet sind.

Narcotin.

Zusammensetzung: $C_{22}H_{23}NO_7$ (Mathiessen u. Foster) (nach Blyth $C_{23}H_{25}NO_7$; die erstere Formel ist unzweifelhaft die richtige).

Das Narcotin krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln oder rhombischen Säulen, welche in kaltem Wasser fast unlöslich (1 Thl. erfordert 25000 Thle. von 20°), in heissem sehr schwer löslich sind. In Alkohol und Aether löst es sich leichter. Wegen seiner Schwerlöslichkeit ist es geschmacklos, reagirt nicht alkalisch, wirkt auch weit weniger giftig, als Morphin, während die Salze des Narcotins den Morphinsalzen an giftiger Wirkung nicht nachstehen.

In einigen Opiumsorten steigt der Gehalt an Narcotin bis zu 10 Proc., während in anderen die Base nur spurenweise vorkommt. Je nach der Art, wie dieselbe in dem Opium enthalten ist, geht sie entweder gemeinschaftlich mit dem Morphin in den wässerigen Extract, oder bleibt zurück. Im ersten Falle vertheilt man den syrupösen Rückstand in 5 bis 6 Thln. Wasser und behandelt die sich ausscheidende krystallinische Masse mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, wobei weisses Narcotin unlöslich zurückbleibt. — Will man neben Morphin Narcotin darstellen, so empfiehlt es sich, die S. 641 angegebene Methode anzuwenden. Die Mutterlauge von dem salzsauren Morphin und Codeïn wird mit Ammoniak gefällt, und der Niederschlag zur Entfernung anderer Basen mit concentrirter Kalilauge angerührt; nach dem Verdünnen mit Wasser setzt sich Narcotin ab, welches durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird.

In dem Fall, dass Narcotin sich nicht im wässerigen Opiumextract befindet, behandelt man den Rückstand mit verdünnter Salzsäure, fällt das Narcotin mit kohlensaurem Natron aus und reinigt dasselbe durch Lösen in Salzsäure und Ausfällen mittelst Kalilauge.

Digitized by Google

Die Salze des Narcotins, einer einsäurigen Base, krystallisiren meist schlecht und reagiren sauer. Salzsaures Narcotin, $C_{22}H_{23}NO_7HCl$, wird als strahlige Masse gewonnen. Durch Platinchlorid entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag, welcher sich sehr leicht zersetzt; beständiger ist eine Doppelverbindung des salzsauren Narcotins mit Quecksilberchlorid.

Chemisches Verhalten des Narcotins: Mit Chlor behandelt, färbt sich Narcotin rothbraun, mit Brom pomeranzengelb. Durch Schwefelsäure, welche wenig Salpetersäure enthält, wird Narcotin schön roth gefärbt. Beim Erwärmen mit überschüssiger Schwefelsäure geht dasselbe in Sulfonarcotid über, welches nach dem Verdünnen mit Wasser als dunkelgrünes Pulver sich ausscheidet, und welchem die Formel:

$$C_{44}H_{44}N_2SO_{16} = SO_2 \begin{cases} C_{22}H_{22}NO_7 \\ C_{22}H_{22}NO_7 \end{cases}$$

zugeschrieben wird.

Das Narcotin zerfällt beim Erhitzen mit Kalihydrat auf 220° unter Entwickelung von Methyl- und Trimethylamin; wird das Narcotin mit concentrirter Kalilauge gekocht, so bildet sich das Kaliumsalz der nicht näher untersuchten Narcotinsäure.

Die Umwandlungen des Narcotins beim Erhitzen mit Wasser oder mit Säuren haben besonders wichtige Resultate ergeben, welche die Lösung der Frage nach der Constitution des Narcotins als möglich erscheinen lassen.

Erhitzt man die Base mit Wasser im geschlossenen Rohre auf 240° bis 260°, so entsteht Trimethylamin; erwärmt man aber nur wenig über 100°, so spaltet sich dieselbe direct in Meconin und Cotarnin [1]) nach der Gleichung:

$$C_{22}H_{23}NO_7 = \underbrace{C_{10}H_{10}O_4}_{\text{Meconin}} + \underbrace{C_{12}H_{13}NO_3}_{\text{Cotarnin.}}$$

Die gleiche Zersetzung erleidet Narcotin durch Erhitzen mit Barytwasser. — Das Meconin bildet farblose, in Wasser schwer lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 110°. — Cotarnin (vergl. unten S. 651) ist ein häufig beobachtetes Spaltungsproduct des Narcotins. Wird letzteres gelinde mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, so entstehen unter Aufnahme eines Atoms Sauerstoff (neben secundären Producten) Cotarnin und Opiansäure:

$$C_{22}H_{23}NO_7 + O = C_{12}H_{13}NO_3 + C_{10}H_{10}O_5.$$

Diese Reaction verläuft noch glatter, wenn Narcotin mit einem Gemenge von Braunstein und Schwefelsäure [2]) oder, wenn salzsaures Narcotin mit Eisenchlorid erwärmt wird.

---

[1]) Mathiessen u. Wright, Jahresber. d. Chem. 1869, 729. Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 63. [2]) Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 50, 15.

Digitized by Google

Die Opiansäure, welche in feinen, bei 140° schmelzenden Nadeln krystallisirt, steht in nächster Beziehung zum Meconin, welches neben Hemipinsäure, $C_{10}H_{10}O_6$, beim Erhitzen der Opiansäure mit alkoholischem Kali entsteht. Diese drei Verbindungen sind wahrscheinlich Abkömmlinge einer Phtalsäure, und zwar kann die Hemipinsäure als Dioxymethylphtalsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$, aufgefasst werden; Opiansäure und Meconin erscheinen dann als Aldehyde der Hemipinsäure:

$$C_6H_2(OCH_3)_2\begin{cases}COH\\COOH\end{cases} \text{ und } C_6H_2(OCH_3)_2\begin{cases}COH\\COH\end{cases}.$$

Eigenthümlich ist das Verhalten des Narcotins beim Erhitzen mit Jod- oder Chlorwasserstoffsäure [1]). Wird Narcotin mit einer concentrirten Lösung von ersterer auf 140° erhitzt, so treten 3 Molecüle Jodmethyl aus unter Bildung einer kohlenstoffärmeren Base, welche Nornarcotin (abgekürzt aus Normalnarcotin) genannt ist; sie ist mit Narcotin homolog, welches als Trimethylnornarcotin aufgefasst wird. Jene Reaction vollzieht sich nach der Gleichung:

$$C_{22}H_{23}NO_7 + 3\,HJ = 3\,CH_3J + \underbrace{C_{19}H_{17}NO_7}_{\text{Nornarcotin.}}$$

Erhitzt man dagegen längere Zeit Narcotin mit starker Salzsäure auf 100°, so gelingt es, nur zwei Methylgruppen als Chlormethyl abzuspalten im Sinne der Gleichung:

$$C_{22}H_{23}NO_7 + 2\,HCl = 2\,CH_3Cl + C_{19}H_{16}(CH_3)NO_7.$$

Die neue Base ist Methylnornarcotin genannt worden. Das zwischen ihr und Narcotin stehende Dimethylnornarcotin, $C_{19}H_{15}(CH_3)_2NO_7$, wird durch kurze Einwirkung von Salzsäure auf Narcotin, bei 100°, dargestellt: $C_{22}H_{23}NO_7 + HCl = CH_3Cl + C_{19}H_{15}(CH_3)_2NO_7$. In allen diesen Fällen entstehen die Verbindungen der betreffenden Basen mit Salz- resp. Jodwasserstoffsäure. — Das Dimethylnornarcotin bildet sich auch beim Erhitzen von Narcotin mit verdünnter Schwefelsäure neben Methylätherschwefelsäure, welche sofort in Schwefelsäure und Methylalkohol zerfällt.

Das Nornarcotin und seine Methylsubstitutionsproducte erleiden ähnliche Umwandlungen, wie das Narcotin. So spaltet sich das Dimethylnornarcotin beim Erhitzen mit Wasser in Cotarnin und einen dem Meconin homologen, kohlenstoffärmeren Körper:

$$C_{19}H_{15}(CH_3)_2NO_7 = C_9H_8O_4 + C_{12}H_{13}NO_3.$$

Das Methylnornarcotin zerfällt bei gleicher Behandlung im Sinne der Gleichung:

[1]) Vergl. Mathiessen, Jahresber. d. Chem. 1867, 519. 1869, 729 und Armstrong, Ann. Chem. Pharm. 159, 387.

Digitized by Google

$$C_{19}H_{16}(CH_3)NO_7 = \underbrace{C_8H_6O_4}_{\text{Normeconin}} + \underbrace{C_{12}H_{13}NO_3}_{\text{Cotarnin}};$$

endlich das Nornarcotin selbst nach folgender Gleichung:

$$C_{19}H_{17}NO_7 = C_8H_6O_4 + C_{11}H_{11}NO_3.$$

Die letztere Verbindung, $C_{11}H_{11}NO_3$, ist Cotarnimid genannt worden, die Verbindung, $C_8H_6O_4$, Normeconin. Aus allen diesen Reactionen ist mit Recht gefolgert worden, dass das Meconin, $C_{10}H_{10}O_4$, als Dimethylnormeconin, $C_8H_4(CH_3)_2O_4$, und das Cotarnin, $C_{12}H_{13}NO_3$, als Methylcotarnimid, $C_{11}H_{10}(CH_3)NO_3$, zu betrachten ist. Es dürfte verfrüht sein, aus diesen Thatsachen schon jetzt bestimmte Schlüsse in Bezug auf die Constitution des Narcotins abzuleiten.

Cotarnin, $C_{12}H_{13}NO_3$. Während die drei dem Narcotin homologen Basen (s. vor. S.) noch wenig untersucht sind, kennt man Cotarnin und seine Verbindungen besser. Dasselbe krystallisirt mit einem Molecül Wasser in sternförmig gruppirten Nadeln, welche bei 100° unter Verlust des Wassers schmelzen; es löst sich leicht in Wasser mit schwach alkalischer Reaction, auch in Alkohol und Aether.

Das Cotarnin ist eine einsäurige Base, deren Salze gut krystallisiren. Das salzsaure Cotarnin bildet seideglänzende Nadeln, welche sich mit Platin- und Goldchlorid zu schön krystallisirenden Doppelsalzen vereinigen.

Durch Erhitzen von Cotarnin mit Salzsäure [1]) auf 140° geht dasselbe unter Wasseraufnahme und Abspaltung von Chlormethyl in Cotarnaminsäure über, welche sich mit Salzsäure vereinigt:

$$C_{12}H_{13}NO_3 + H_2O + 2HCl = CH_3Cl + C_{11}H_{13}NO_4HCl.$$

Erwärmt [2]) man Cotarnin gelinde mit sehr verdünnter Salpetersäure, so entsteht neben salpetersaurem Methylamin eine stickstofffreie Säure, die Cotarninsäure, $C_{11}H_{12}O_5$, nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{13}NO_3 + 2H_2O = \left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N + C_{11}H_{12}O_5.$$

Gleichzeitig bildet sich eine stickstoffhaltige Säure, die Apophyllensäure, $C_8H_7NO_4$. — Durch Behandeln von Cotarnin mit einem Gemisch von Zink und Salzsäure wird Hydrocotarnin, $C_{12}H_{15}NO_3$ ($+ \frac{1}{2}H_2O$), gebildet.

---

1) Mathiessen u. Foster, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 2, 377. 2) Mathiessen u. Foster, Ann. Chem. Pharm. Suppl. I, 335.

Digitized by Google

Narceïn.

Zusammensetzung: $C_{23}H_{29}NO_9$.

Das Narceïn bildet wasserhaltige, seideglänzende Nadeln, welche schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, wie auch in Alkohol, jedoch nicht in Aether löslich sind.

Man gewinnt diese Base am besten nach Robertson-Gregory's Methode (S. 641): Die Mutterlauge vom salzsauren Morphin und Codeïn wird nach dem Verdünnen mit Wasser mittelst Ammoniaks gefällt; das Filtrat von dem, aus Narcotin, Papaverin, Thebaïn und einem Harze bestehenden Niederschlag enthält das Narceïn. Die Lösung wird mit essigsaurem Blei versetzt, abfiltrirt, das überschüssige Blei durch Schwefelsäure entfernt, und das mit Ammoniak gesättigte Filtrat vorsichtig eingedunstet, bis ein Krystallhäutchen an der Oberfläche erscheint. Das, nach einigen Tagen ausgeschiedene Narceïn wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol mittelst Thierkohle und aus kochendem Wasser gereinigt.

Das Narceïn schmilzt beim vorsichtigen Erwärmen auf 145°, ohne sich zu zersetzen, bei stärkerem Erhitzen macht sich der Geruch nach Trimethylamin bemerklich. — Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich Narceïn dunkelroth; enthält dieselbe Spuren von Salpetersäure, so entsteht eine chocoladenbraune Färbung.

Die Salze des Narceïns sind krystallisirbar und schwer in Wasser löslich. Salzsaures Narceïn, $(C_{23}H_{29}NO_9HCl)_2 + 5H_2O$, bildet weisse rhombische Säulen, welche in kaltem Wasser kaum löslich sind. Das Narceïn vermag noch mehr Salzsäure aufzunehmen und Salze zu bilden, welche auf 1 Mol. der Base, 2, 3 und 4 Mol. HCl enthalten. Das einfach salzsaure Narceïn vereinigt sich mit Quecksilber- und Platinchlorid zu krystallisirenden Doppelsalzen. Das salpetersaure Narceïn wird in zarten, weissen Säulen, das schwefelsaure in kleinen Prismen gewonnen.

Ausser den sechs oben beschriebenen, näher untersuchten Basen sind in verschiedenen Opiumsorten noch mehrere Alkaloïde, meist in sehr geringen Mengen, aufgefunden worden; wegen ihres seltenen Vorkommens ist die Kenntniss ihrer Eigenschaften eine sehr unvollkommene.

Rhöadin[1]), $C_{21}H_{21}NO_6$, ist in allen Theilen von *Papaver Rhoeas*, in den reifen Samenkapseln von *Pap. Somniferum* und im Opium sehr

[1]) Hesse, Ann. Chem. Pharm. 140, 145 u. Jahresber. d. Chem. 1869, 721.

spärlich vorhanden. Das Rhöadin krystallisirt aus Alkohol in kleinen weissen Nadeln, welche sich fast gar nicht in Wasser lösen. Durch Behandeln mit mässig verdünnter Schwefel- oder Salzsäure geht es in das isomere Rhöagenin über, welches aus Alkohol in rectangulären Blättchen krystallisirt.

Sonst sind noch folgende Alkaloïde [1]) zu nennen, deren Zusammensetzung nicht mit aller Sicherheit feststeht, bei einigen sogar nicht bekannt ist:

Codamin [2]), $C_{19}H_{23}NO_3$, Protopin, $C_{20}H_{19}NO_5$, Laudanin, $C_{20}H_{25}NO_4$, Meconidin, $C_{21}H_{23}NO_4$, Kryptopin, $C_{21}H_{23}NO_5$, Laudanosin, $C_{21}H_{27}NO_4$, Lanthopin, $C_{23}H_{25}NO_4$, Metamorphin, Porphyroxin u. a. [3]).

Alkaloïde der Chinarinden.

Die echten Chinarinden der verschiedenen Arten von Cinchona enthalten als Hauptbestandtheile Chinin und Cinchonin, beide jedoch in sehr wechselnden Mengen. Neben denselben kommen in einigen Cinchonaarten Conchinin, Paricin, Chinamin, Paytin vor. Das Chinicin, Conchinicin und andere amorphe Basen sind wahrscheinlich Zersetzungsproducte des Chinins etc.

Cinchonin.

Zusammensetzung: $C_{20}H_{24}N_2O$.

Das Cinchonin (von Pelletier und Caventou entdeckt) krystallisirt ohne Wasser in monoklinen, luftbeständigen Nadeln, welche bei 220° sich zum Theil sublimiren lassen. Dasselbe ist in kaltem, wie heissem Wasser sehr schwer löslich, in den Alkalien und Ammoniak fast unlöslich; in Alkohol und Aether löst es sich zwar leichter, immerhin aber noch schwierig. Die alkoholische Lösung dreht die Polarisationsebene nach rechts.

In der Regel wird diese Base als Nebenproduct bei der Darstellung des Chinins gewonnen (s. S. 658); um das Cinchonin für sich zu erhalten, wendet man die, an dieser Base besonders reiche Huanoccorinde an, welche bis 2,25 Proc. Cinchonin enthält. Das, zuerst von Erdmann [4]) aus derselben bereitete Huanokin ist ohne Zweifel mit dem Cinchonin

---

[1]) Vergl. Hesse, Ann. Chem. Pharm. 153, 47 u. daselbst, Suppl. 8, 261.
[2]) Nach Hesse isomer mit Laudanin. [3]) Das von Hinterberger beschriebene Opianin ist nach Hesse Narcotin. [4]) Ann. Chem. Pharm. 100, 341.

Digitized by Google

identisch. — Man kocht die grob gepulverte Rinde mit der neunfachen Menge schwach salzsäurehaltigen Wassers aus, filtrirt ab, behandelt den Rückstand noch zweimal ebenso, engt dann die Auszüge auf den zwölften Theil ein und fällt mit Natronlauge. Der Niederschlag wird in Essigsäure gelöst und nochmals gefällt, sodann getrocknet und mit Alkohol ausgekocht; das aus diesem krystallisirende Cinchonin wird durch Thierkohle gereinigt. Vollständiger gelingt die Reindarstellung durch Bereitung des schwefelsauren Salzes und durch Fällen desselben mittelst Ammoniaks.

Die Salze des Cinchonins, welches darin sowohl als ein-, wie zweisäurige Base wirkt, krystallisiren meist gut und besitzen einen intensiv bittern Geschmack. Ihre Lösungen färben sich im Sonnenlicht allmälig dunkelrothbraun. Aus denselben wird die Base durch Alkalien und kohlensaure Alkalien gefällt. Einfach salzsaures Cinchonin, $C_{20}H_{24}N_2OHCl + 2H_2O$, entsteht beim Lösen von überschüssigem Cinchonin in Salzsäure und bildet glänzende Nadeln, das zweifach-salzsaure Cinchonin, $C_{20}H_{24}N_2O(HCl)_2$, krystallisirt in rhombischen Tafeln; beide Salze sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Letzteres vereinigt sich mit Quecksilber- und Platinchlorid zu krystallinischen Doppelsalzen, $C_{20}H_{24}N_2O(HCl)_2 . HgCl_2$ und

$$C_{20}H_{24}N_2O(HCl)_2 . PtCl_4.$$

Das Cinchonin verbindet sich mit Jodwasserstoff ebenfalls in zwei Verhältnissen: die Verbindung $C_{20}H_{24}N_2OHJ + H_2O$ krystallisirt in glänzenden Nadeln, das zweifach-saure Salz, $C_{20}H_{24}N_2O(HJ)_2 + H_2O$, in goldgelben Blättchen. — Das fluorwasserstoffsaure Cinchonin wird in besonders gut ausgebildeten rhombischen Säulen erhalten. Das salpetersaure Cinchonin krystallisirt in grossen monoklinen Zwillingskrystallen. Das neutrale schwefelsaure Cinchonin,

$$(C_{20}H_{24}N_2O)_2H_2SO_4 + 2H_2O,$$

bildet glasglänzende Säulen, das saure Salz, $C_{20}H_{24}N_2OH_2SO_4 + 4H_2O$, wasserhelle monoklinische Octaëder, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Eine Reihe von stark dichroïtischen Perjodiden (z. B. die Verbindung: $[C_{20}H_{24}N_2O]_2 . H_2O_2SO_2 . 2HJ . J_6$), hat Jörgensen [1]) genau untersucht.

Die Verbindungen des Cinchonins mit Phosphor-, Chrom- und Oxalsäure sind ebenfalls krystallinisch. Ausserdem sind noch zahlreiche Salze mit organischen Säuren beschrieben, die kein besonderes Interesse beanspruchen.

Umwandlungen des Cinchonins. Durch Erhitzen des schwefelsauren Cinchonins mit wenig verdünnter Schwefelsäure [2]) auf 120°

---

[1]) Journ. pr. Chem. [2] **14**, 365. [2]) Pasteur, Ann. Chem. Pharm. **88**, 209; auch Hesse, daselbst **178**, 253.

Digitized by Google

bis 130° geht dasselbe in schwefelsaures Cinchonicin über; die durch Kalilauge gefällte, in Wasser fast unlösliche, harzartige Base ist dem Cinchonin isomer.

Durch Behandeln einer Lösung von schwefelsaurem Cinchonin in verdünnter Schwefelsäure mit Zink [1]) entsteht Hydrocinchoninsalz, aus dessen Lösung durch überschüssiges Ammoniak das Hydrocinchonin, $C_{20}H_{26}N_2O + H_2O$, als amorphes Harz gefällt wird. Auch durch Einwirkung von Natriumamalgam auf essigsaures Cinchonin [2]) wird Hydrocinchonin erzeugt; ausserdem bildet sich ein amorpher Körper von der Zusammensetzung $C_{20}H_{28}N_2O$, aus welchem durch Behandeln mit Chlor ein chlorhaltiges Product von der Formel $C_{20}H_{22}Cl_6N_2O$ dargestellt ist.

Durch Oxydation des Cinchonins erhält man je nach der Natur des oxydirenden Mittels sehr verschiedene Producte. Lässt man übermangansaures Kali auf Cinchonin in schwefelsaurer Lösung einwirken, so entsteht unter Kohlensäureentwickelung wesentlich Cinchotenin, $C_{18}H_{20}N_2O_3$, ein sowohl mit Basen, wie mit Säuren sich verbindender Körper; neben demselben soll sich eine zweibasische Säure, die Carboxycinchoninsäure, $C_{21}H_{14}N_2O_4$ (?), bilden, welche vielleicht mit der unten beschriebenen Cinchoninsäure identisch ist.

Die Einwirkung von Salpetersäure (von 1,4 specif. Gew.) auf Cinchonin [3]) verläuft in mehreren Phasen. Zuerst entsteht Cinchoninsäure nach der Gleichung: $C_{20}H_{24}N_2O + 8O = 5H_2O + C_{20}H_{14}N_2O_4$.

Die Cinchoninsäure krystallisirt mit 4 Molecülen Wasser in demantglänzenden Prismen, welche in Wasser und Alkohol sehr schwer, in Aether nicht löslich sind; sie ist eine starke zweibasische Säure, deren Kupfersalz besonders schön, in dunkelvioletten Blättern krystallisirt. Die Cinchoninsäure zerfällt bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure in Cinchomeron- und Chinolsäure; die Reaction erklärt sich leicht, wenn man annimmt, dass die secundär entstehende salpetrige Säure mitwirkt; man erhält dann die Gleichung:

$$\underbrace{C_{20}H_{14}N_2O_4}_{\text{Cinchoninsäure}} + NOOH + 5NO_2OH = 4NO_2 + 3H_2O$$
$$+ \underbrace{C_{11}H_3N_2O_6}_{\text{Cinchomeronsäure}} + \underbrace{C_9H_6N_2O_4}_{\text{Chinolsäure.}}$$

Ein Theil der Cinchomeronsäure wird durch weitere Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff zu Dioxycinchomeronsäure, $C_{11}H_8N_2O_3$, oxydirt.

Die Cinchomeronsäure ist eine dreibasische Säure, in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich; sie krystallisirt aus angesäuertem Wasser in Warzen; die Dioxycinchomeronsäure bildet glänzende, in Wasser und Alkohol ziemlich lösliche Blättchen. Aus beiden Säuren wird

---

[1]) Schützenberger, Ann. Chem. Pharm. **108**, 347. [2]) Zorn, Journ. pr. Ch. [2] **8**, 293. [3]) Weidel, Ann. Chem. Pharm. **173**, 76. Ueber die Trennung der bei der Reaction entstehenden Säuren s. daselbst S. 83.

Digitized by Google

durch Natriumamalgam aller Stickstoff in Form von Ammoniak eliminirt; hierbei entsteht Cinchonsäure nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_{11}H_8N_2O_6}_{\text{Cinchomeronsäure}} + H_6 + 3\,H_2O = 2\,NH_3 + \underbrace{C_{11}H_{14}O_9}_{\text{Cinchonsäure.}}$$

Die Chinolsäure endlich bildet wollige, in Wasser und Alkohol fast unlösliche Krystalle; sie besitzt nur sehr schwach saure Eigenschaften, vermag sich dagegen als Base mit Salzsäure zu einer gut krystallisirenden Verbindung zu vereinigen. Man kann die Chinolsäure als Dioxynitrochinolin, $C_9H_4(OH)_2NO_2N$, demnach als Derivat des Chinolins (S. 619), auffassen.

Chinolin selbst entsteht neben anderen Basen, namentlich Pyridin und dessen Homologen, beim Eintragen von Cinchonin in schmelzendes Kalihydrat (vergl. diese Basen).

Durch Einwirkung von Chlor auf eine concentrirte Lösung von salzsaurem Cinchonin wird salzsaures Dichlorcinchonin gefällt. Lässt man feuchtes Brom auf zweifach-salzsaures Cinchonin einwirken, so entsteht salzsaures Mono-, bei einem Ueberschuss des Broms, Dibromcinchonin, auch soll sich noch ein intermediäres Product bilden. Dem Monobromcinchonin, $C_{20}H_{23}BrN_2O$, welches durch Ammoniak in farblosen, breiten Nadeln ausgefällt wird, kann durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder feuchtem Silberoxyd alles Brom entzogen werden; es resultirt Oxycinchonin[1]), $C_{20}H_{23}(OH)N_2O$, welches mit dem Chinin gleich zusammengesetzt, jedoch total verschieden von demselben ist. Durch Einwirkung salpetriger Säure auf Cinchonin soll ebenfalls Oxycinchonin entstehen.

Cinchonin löst sich in rauchender Schwefelsäure unter Bildung von Cinchoninschwefelsäure. — Durch Erhitzen von Cinchonin mit, bei 0^0 gesättigter starker Salzsäure auf 140^0 bis 150^0 entsteht die salzsaure Verbindung einer sauerstofffreien Base, welche Chlor enthält und Chlorcinchonid[2]) genannt ist, nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{24}N_2O + HCl = C_{20}H_{23}ClN_2 + H_2O.$$

Die durch Ammoniak gefällte, dem Cinchonin sehr ähnliche Base ist nach der Formel $C_{20}H_{23}ClN_2 + H_2O$ zusammengesetzt. Durch alkoholisches Kali wird das Chlor nicht eliminirt.

Cinchonin vereinigt sich schon in der Kälte mit Jodmethyl und zwar mit einem Molecül desselben; die entstehende Verbindung:

$$C_{20}H_{24}N_2OCH_3J$$

krystallisirt in schönen Nadeln und verhält sich, wie das Jodür einer Ammoniumbase, welche selbst durch Zersetzung des Jodürs mit Silberoxyd als braune Krystallmasse gewonnen wird.

---

[1]) Strecker, Ann. Chem. Pharm. 123, 379. [2]) Zorn, Journ. pr. Ch. [2] 8, 280.

Digitized by Google

Mit Säurechloriden vereinigt sich Cinchonin ebenfalls, so mit Chloracetyl zu der Verbindung $C_{20}H_{23}(C_2H_3O)N_2OHCl$, mit Benzoylchlorür zu salzsaurem Benzoylcinchonin, $C_{20}H_{23}(C_7H_5O)N_2OHCl$. Durch Ammoniak werden aus diesen Salzen die entsprechenden Basen gefällt.

Cinchonidin, $C_{20}H_{24}N_2O$,
also isomer mit Cinchonin (und Cinchonicin S. 654).

Neben der Bezeichnung Cinchonidin findet sich für dieselbe Base der Name Chinidin. Ueber die Zusammensetzung desselben herrschten verschiedene Meinungen, bis Pasteur die obige Formel feststellte und nachwies, dass Cinchonidin beim Erhitzen seines schwefelsauren Salzes, analog dem Cinchonin, in das isomere schwefelsaure Cinchonicin übergehe.

Aus Alkohol krystallisirt das Cinchonidin in harten Säulen mit gestreiften Flächen ohne Wasser; es schmilzt ohne Zersetzung bei 175°. Die Base ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich. Die Lösungen derselben und ihrer Salze bewirken eine Linksdrehung der Polarisationsebene.

Das Cinchonidin, welches in einigen Chinarinden vorkommt, ist ein regelmässiger Bestandtheil des käuflichen Chinoïdins, welches bei der fabrikmässigen Gewinnung des Chinins aus den Mutterlaugen gewonnen wird; auch das Handelsproduct „*Chinidinum sulfuricum*" ist wesentlich schwefelsaures Cinchonidin.

Zur Gewinnung der Base fällt man die heisse wässerige Lösung des letzteren mit kohlensaurem Natron, und krystallisirt den mit Wasser gewaschenen, dann getrockneten Niederschlag aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle um; durch Behandeln mit Aether kann man etwa vorhandenes Chinin, dessen Anwesenheit durch die Grünfärbung nach Zusatz von Chlorwasser und Ammoniak (s. S. 660) angezeigt wird, beseitigen.

Das Cinchonidin verbindet sich mit Säuren zu einfach- und zweifachsauren, meist krystallisirenden Salzen. Salzsaures Cinchonidin, $C_{20}H_{24}N_2OHCl + H_2O$, bildet monokline Pyramiden, das zweifachsaure Salz, $C_{20}H_{24}N_2O \cdot 2HCl + H_2O$, monokline Säulen. Letzteres vereinigt sich mit Quecksilber- und Platinchlorid zu krystallinischen Doppelsalzen von der Zusammensetzung:

$$C_{20}H_{24}N_2O \cdot 2HCl \cdot HgCl_2 \text{ und } C_{20}H_{24}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4.$$

Salpetersaures Cinchonidin, $C_{20}H_{24}N_2OHONO_2$, krystallisirt in warzenförmigen Aggregaten, das schwefelsaure Salz,

$$(C_{20}H_{24}N_2O)_2SO_2O_2H_2 + 8H_2O,$$

in langen seideglänzenden Nadeln, das saure schwefelsaure Salz,

$$C_{20}H_{24}N_2OSO_2O_2H_2 + 5H_2O,$$

in matten asbestartigen Nadeln.

Digitized by Google

Durch Zusatz einer alkoholischen Jodlösung zu schwefelsaurem Cinchonidin erhält man die dem Herapathit (s. S. 661) analoge Verbindung, ein Polyjodid, welches ausgezeichneten Dichroïsmus besitzt. — Lösungen von Cinchonidinsalzen werden durch Chlorwasser und Ammoniak gelblich-weiss gefällt, nicht grün gefärbt, wie Chininsalze. — Beim Erhitzen mit Aetzkali liefert Cinchonidin neben anderen Basen Chinolin (S. 619).

Durch Einwirkung von Brom auf, in Schwefelkohlenstoff suspendirtes Cinchonidin [1]) erhält man Dibromcinchonidin, $C_{20}H_{22}Br_2N_2O$, in Verbindung mit 2 Mol. Bromwasserstoff, welches Salz in langen Nadeln krystallisirt. Dasselbe verliert durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge alles Brom, es resultirt eine gut krystallisirende, mit dem Oxychinin (s. S. 660) isomere Base, das Dioxycinchonidin, $C_{20}H_{22}(OH)_2N_2O$, welches wohl charakterisirte Salze bildet.

Das Cinchonidin verhält sich beim Erhitzen mit starker Salzsäure [2]) dem Cinchonin analog (s. S. 654), indem die salzsaure Verbindung einer dem Chlorcinchonid isomeren Base, des Chlorcinchonidids, $C_{20}H_{23}ClN_2 . 2\,HCl + H_2O$, entsteht, welches Salz in irisirenden Schuppen krystallisirt.

Mit Jodmethyl vereinigt sich Cinchonidin in der Kälte zu dem Jodür einer Ammoniumbase, welche selbst nur schwierig krystallisirt.

Chinin.

Zusammensetzung: $C_{20}H_{24}N_2O_2$
(isomer mit Oxycinchonin, Chinicin und Chinidin).

Aus der Lösung des schwefelsauren Chinins (s. weiter unten) wird die Base selbst durch vorsichtiges Fällen mittelst Kalis oder Ammoniaks in Verbindung mit Wasser gewonnen. Der amorphe, feucht gehaltene Niederschlag geht an der Luft in krystallinisches Hydrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_2O$, über. Das gewöhnliche Chininhydrat hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3\,H_2O$, und entsteht durch Fällen der Chininsalze mit Kali, Auswaschen und Trocknen des Niederschlags an der Luft. Aus Alkohol oder heissem ammoniakhaltigem Wasser krystallisirt dies Hydrat in seideglänzenden Nadeln, welche bei 120° ihr Wasser abgeben. Chininhydrat löst sich in 900 Thln., wasserfreies Chinin in 1660 Thln. kalten Wassers mit stark alkalischer Reaction; in Alkohol und Aether ist Chinin sehr leicht löslich. Das Chinin, sowie seine Salze, schmecken sehr bitter und wirken fieberwidrig; sie besitzen ein starkes Drehungsvermögen, zeigen auch ausgeprägt antiseptische Wirkungen. — Das wasserfreie Chinin schmilzt bei 177°, bei stärkerem Erhitzen verbrennt es.

---

[1]) Skalweit, Ann. Chem. Pharm. 172, 102. [2]) Zorn, Journ. pr. Chem. [2] 8, 283.

Digitized by Google

Das Chinin ist ein nie fehlender Bestandtheil aller Chinarinden, am reichsten ist die Rinde der Königschina, welche bis zu 2,2 Proc. enthält. Bei der Gewinnung der Base[1]) ist auf die Trennung von dem immer vorhandenen Cinchonin Bedacht zu nehmen. Die mit kalihaltigem Wasser zur Entfernung von Farbstoffen, Chinasäure etc. ausgezogene Rinde wird mit Wasser, welches mit wenig Schwefel- oder Salzsäure angesäuert ist, mehrmals ausgekocht; man erhitzt nach dem Filtriren mit überschüssiger Kalkmilch und wäscht den Niederschlag, welcher Chinin, Cinchonin, Kalk und Gyps enthält, mit kaltem Wasser; sodann wird derselbe mit kochendem Weingeist (von 0,84 specif. Gew.) öfter ausgezogen. Der Rückstand der alkoholischen Lösung wird mit Schwefelsäure neutralisirt, und die Lösung, welche wesentlich schwefelsaures Chinin und Cinchonin enthält, zum Krystallisiren eingedampft. Das erstere scheidet sich zuerst grösstentheils ab und wird durch Umkrystallisiren mit Hülfe von Thierkohle gereinigt, während das Cinchonin aus der Mutterlauge durch Fällen mit kohlensaurem Natron und Behandeln des Niederschlags mit Alkohol gewonnen werden kann. Da ferner das Chinin viel leichter sich in Weingeist, auch in Aether löst, als Cinchonin, so ist eine Trennung beider ohne Mühe zu erreichen.

Salze des Chinins. Das Chinin vereinigt sich, als ein- und zweisäurige Base, mit 1 oder 2 Aequivalenten von Säuren; die entstehenden Salze sind schwerer löslich, als die Cinchoninsalze, krystallisiren jedoch leichter, als diese; die Lösungen einiger sind durch starke Fluorescenz ausgezeichnet; im Sonnenlichte bräunen sie sich allmälig. Einfach-salzsaures Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2HCl + 2H_2O$, krystallisirt in asbestartigen Prismen; das zweifach-saure Salz ist nicht rein zu erhalten. Dagegen bildet das letztere krystallisirende Doppelsalze mit Quecksilber- und Platinchlorid von der Zusammensetzung:

$$C_{20}H_{24}N_2O_2\,2\,HCl\,.\,HgCl_2 \text{ und } C_{20}H_{24}N_2O_2\,2\,HCl\,.\,PtCl_4 + H_2O.$$

Das einfach-jodwasserstoffsaure Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2HJ$, wird in citronengelben Säulen erhalten, das zweifach-saure Salz, $C_{20}H_{24}N_2O_2\,2\,HJ + 5\,H_2O$, in Prismen oder Blättchen. Das salpetersaure Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2HONO_2 + H_2O$, krystallisirt in durchsichtigen rhombischen Säulen.

Schwefelsaures Chinin. Mit Schwefelsäure vereinigt sich Chinin zu einem neutralen und zwei sauren Salzen, welche sämmtlich mit 7 Molecülen Wasser krystallisiren; jedoch sind auch schwefelsaure Salze mit anderem Krystallwassergehalt beschrieben. Die Verbindung,

$$(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2SO_2O_2H_2 + 7\,H_2O$$

krystallisirt in biegsamen, seideglänzenden Nadeln, das saure schwefelsaure Salz, $C_{20}H_{24}N_2O_2SO_2O_2H_2 + 7\,H_2O$, in durchsichtigen Säulen; erstere ist in Wasser sehr schwer, letzteres leicht löslich.

[1]) Die Production von schwefelsaurem Chinin betrug im Jahre 1872 etwa 70000 Kg.

Digitized by Google

Aus der Lösung des sauren Salzes in Schwefelsäure krystallisirt in der Kälte das zweifach-schwefelsaure Salz,

$$C_{20}H_{24}N_2O_2(SO_2O_2H_2)_2 + 7H_2O,$$

in leicht löslichen zarten Prismen aus, deren Lösung besonders schön fluorescirt.

Kohlensaures Chinin ist leicht zersetzbar unter Verlust von Kohlensäure; die Verbindungen der Base mit Phosphor-, Chrom-, Chlor- und Jodsäure krystallisiren sämmtlich. Das neutrale oxalsaure Chinin, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2C_2O_2O_2H_2 + 6H_2O$, bildet lange Prismen, welche in Wasser schwer löslich sind, das saure Salz,

$$C_{20}H_{24}N_2O_2 \,.\, C_2O_2O_2H_2 + H_2O,$$

kleine, leicht lösliche Prismen. Zweifach-essigsaures Chinin,

$$C_{20}H_{24}N_2O_2(C_2H_4O_2)_2 + H_2O,$$

krystallisirt in langen Nadeln [1]).

Die Lösungen von Chininsalzen färben sich nach Zusatz von Chlorwasser und Zufügen von überschüssigem Ammoniak intensiv smaragdgrün.

Durch diese Reaction, welche Spuren Chinin nachweist, unterscheidet sich diese Base von Cinchonin, dessen Salze, in gleicher Weise behandelt, gelblich-weiss gefällt werden. Setzt man bei der Prüfung auf Chinin vor dem Zufügen von Ammoniak wenig Ferrocyankalium hinzu, so entsteht eine tiefrothe Färbung.

Umwandlungen des Chinins. Durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Chinin, und zwar durch Eintragen von Zink in eine schwefelsaure Lösung der Base, bildet sich Hydrochinin von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_{20}H_{26}N_2O_2 + H_2O$ (nach Schützenberger [2]), $C_{20}H_{26}N_2O_3 + H_2O$). Durch Ammoniak wird dasselbe als amorphes Harz gefällt, welches mit Säuren Salze bildet, welche leichter löslich sind, jedoch schwieriger krystallisiren, als die des Chinins. Mit Chlorwasser und Ammoniak erhält man dieselbe Reaction, wie bei Chininsalzen. — Uebermangansaures Kali führt Chinin, wenn es in saurer Lösung einwirkt, in „Dihydroxylchinin" [3]) (besser Dioxyhydrochinin), $C_{20}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$, über, welches in glänzenden Prismen krystallisirt; es soll sich nach dem Genuss von Chinin im Harne finden. Bei der noch unaufgeklärten Reaction treten Kohlensäure und Ammoniak neben harzigen Producten auf.

Oxychinin [4]), $C_{20}H_{24}N_2O_3$, bildet sich bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf schwefelsaures Chinin unter Entwickelung von Stickstoff; wäre der Process ein glatter, so müsste Stickoxyd entweichen.

Wird Chinin mit Wasser auf 240° erhitzt, so bildet sich Chinolin, welches auch bei Einwirkung kochender Kalilauge oder schmelzenden Kalis auf Chinin entsteht (vergl. S. 619).

---

[1]) Ueber andere, minder wichtige Chininsalze vergl. Gmelin-Kraut, Organ. Chemie IV, 2, 1698. [2]) Ann. Chem. Pharm. 108, 347. [3]) Kerner, Jahresber. d. Chem. 1869, 718. [4]) Schützenberger, Ann. Chem. Pharm. 108, 350.

Digitized by Google

Durch Einwirkung von Chlor auf, in Wasser suspendirtes Chinin erfolgt unter Farbenwechsel Auflösung; die dunkelroth gefärbte Flüssigkeit scheidet schliesslich einen rothen, nicht näher untersuchten Körper aus.

Durch Erhitzen von schwefelsaurem Chinin mit concentrirtester Salzsäure auf 140° bis 150° gewinnt man nach dem Verdünnen des Röhreninhalts ein prachtvoll krystallisirendes Salz einer chlorhaltigen Base, welches der Cinchoninverbindung (s. S. 656) entspricht, von der Zusammensetzung $C_{20}H_{23}ClN_2O \cdot 2HCl + H_2O$, welches nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3HCl = C_{20}H_{23}ClN_2O \cdot 2HCl + H_2O$$

entstanden ist.

Rauchende Schwefelsäure verhält sich zu Chinin, wie zu Cinchonin. Die entstehende Chininschwefelsäure bildet wenig charakterisirte Salze. — Durch Eintragen einer alkoholischen Jodlösung in eine erwärmte Lösung von saurem schwefelsaurem Chinin in verdünnter Schwefelsäure erhält man Krystallblätter von schwefelsaurem Jodchinin, sogen. Herapathit, welche prächtigen Dichroïsmus zeigen, und deren Zusammensetzung von Jörgensen endgültig festgestellt ist:

$$4\,C_{20}H_{24}N_2O_2 \,.\, 3\,SO_2O_2H_2 \,.\, 2\,HJ \,.\, J_4.$$

Ausser dieser Verbindung sind noch andere, mehr Jod enthaltende Polyjodide dargestellt [1]).

Das Chinin vermag bei der Behandlung mit Jodmethyl resp. Jodäthyl [2]) nur 1 Molecül derselben aufzunehmen; die Vereinigung erfolgt schon in der Kälte, wenn man eine alkoholische oder ätherische Chininlösung mit den Jodüren vermischt. Die durch Einwirkung von Jodmethyl entstehende Verbindung $C_{20}H_{24}N_2O_2CH_3J$ bildet Krystalle, welche durch Kalilauge, selbst in der Wärme, nicht verändert werden. Genauer untersucht sind die Verbindungen der entsprechenden äthylirten Ammoniumbase. Das Jodür, $C_{20}H_{24}N_2O_2C_2H_5J$, wird auf oben angegebene Weise in gelben Nadeln gewonnen, deren wässerige Lösung durch Silberoxyd unter Bildung von Jodsilber und einer starken Base zersetzt wird. Letztere lässt sich aus Aether-Alkohol in farblosen Nadeln gewinnen, welche sich beim Erwärmen unter Entwickelung eines chinolinartigen Geruchs leicht zersetzen. Die Base vermag sich nicht mehr mit Jodäthyl zu vereinigen. Ihre Verbindungen mit Salzsäure und mit Schwefelsäure, mit welcher sie ein saures und ein neutrales Salz bildet, krystallisiren. — Auch Säurechloride vereinigen sich mit Chinin, so Acetyl- und Benzoylchlorid.

Chinicin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Entsprechend dem Cinchonin geht auch das Chinin beim Erhitzen mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure [3]) auf 135° in eine isomere Base, das Chinicin über. Während Chinin auf die Polarisationsebene stark linksdrehend wirkt, ist das Chinicin

---

[1]) Jörgensen hat (Journ. pr. Chem. [2] **14**, 230 ff.) deren sieben genau beschrieben. [2]) Strecker, Ann. Chem. Pharm. **91**, 163. [3]) Hesse, Ann. Chem. Pharm. **178**, 244.

Digitized by Google

schwach rechtsdrehend; es bildet eine gelbliche, amorphe, bei 60° schmelzende Masse, welche in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich ist.

Conchinin (Hesse[1]); syn. Chinidin[2]) (Pasteur), β-Chinin (van Hejningen).

Zusammensetzung: $C_{20}H_{24}N_2O_2$,
also isomer mit Chinin, Chinicin, Oxycinchonin.

Die vielfachen Beschreibungen dieser Base unter verschiedenen Namen haben in der Literatur der Chinabasen eine besonders starke Verwirrung hervorgerufen. Das Conchinin kommt am reichlichsten in der Rinde der *Cinchona Pitayensis* und der in Java[3]) wachsenden *Cinch. Calisaya* vor, sodann ist dasselbe regelmässig im käuflichen Chinoïdin vorhanden (bis zu 60 Proc.). Zur Gewinnung der Base wird das letztere mit wenig Aether ausgezogen, der mit Thierkohle entfärbten Lösung etwa $^1/_{10}$ Alkohol zugesetzt, und dieselbe allmälig verdunstet; die sich ausscheidenden Krystalle werden zuletzt durch Waschen mit Alkohol gereinigt.

Aus heissem Alkohol krystallisirt das Conchinin mit 2 Molecülen Wasser in vierseitigen glänzenden Prismen, welche sich sehr schwer in Wasser (schwerer, als Chinin), ziemlich leicht in Aether lösen. Die Salze des Conchinins sind denen des Chinins ähnlich, jedoch leichter krystallisirbar, wie diese. Die ersteren gehen, wie die Chininsalze, beim Erhitzen mit wenig Schwefelsäure in die isomeren Chinicinsalze über. Auch die Reaction des Conchinins mit Chlorwasser und Ammoniak ist die nämliche, wie die des Chinins (S. 660).

Das salzsaure Conchinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2HCl + H_2O$, wird in asbestartigen Prismen gewonnen; das zweifach-salzsaure Conchinin, welches ebenfalls gut krystallisirt, bildet mit Zink-, Quecksilber-, Gold- und Platinchlorid gut charakterisirte Doppelverbindungen. Dem neutralen und sauren salzsauren Conchinin entsprechen die krystallisirenden brom- und jodwasserstoffsauren Salze. Die beiden schwefelsauren Salze sind den analogen Verbindungen des Chinins sehr ähnlich. — Als Reagens auf Conchinin zum Unterschied von Chinin wird angegeben, dass durch Zusatz von Chlorwasser, Ferridcyankalium und Ammoniak in den Lösungen der Conchininsalze ein bleibender voluminöser Niederschlag entsteht, während in denen von Chininsalzen eine vorübergehende rothe Färbung erzeugt wird.

---

1) Jahresber. d. Chem. 1868, 749. Ann. Chem. Pharm. 166, 217. 2) Kerner glaubte drei isomere Modificationen des Chinidins als α-, β- und γ-Chinidine unterscheiden zu können. 3) Die in Bolivia gezogene enthält nur geringe Mengen Conchinin.

Digitized by Google

Die dem Herapathit isomere Verbindung, das schwefelsaure Jodconchinin, ist dem ersteren ähnlich, ebenfalls stark dichroïtisch. Das, durch Vereinigung von Conchinin mit Jodmethyl gewonnene Product, sowie die aus demselben durch Silberoxyd erhaltene Base zeigen nur geringe Unterschiede von den entsprechenden Chininverbindungen.

Von einer Anzahl seltener Chinaalkaloïde sind hier noch zu erwähnen:

Chinamin [1]), $C_{20}H_{26}N_2O_2$, eine in der Rinde von *Cinchona succirubra* vorkommende, in asbestartigen Nadeln krystallisirende Base, welche in Wasser gar nicht, in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich ist. In derselben Rinde soll ein anderes Alkaloïd, das Paricin, enthalten sein.

Die Existenz des Aricins, welches in der Rinde der *Cinchona Pelleteriana* aufgefunden war, ist zweifelhaft geworden [2]). Endlich ist durch Extrahiren der weissen Chinarinde von Payta mit Alkohol das Paytin [3]), $C_{21}H_{24}N_2O + H_2O$, gewonnen worden. Dasselbe bildet schöne, farblose Krystalle, welche in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind. — Von dem in der Ditarinde enthaltenen Alkaloïd, dem Ditamin, ist die Zusammensetzung noch nicht ermittelt.

An die Opium- und China-Alkaloïde, welche ihrer Bedeutung wegen vorangestellt sind, schliesst sich eine lange Reihe von sauerstoffhaltigen Alkaloïden an, welche, nach ihrem Kohlenstoffgehalt geordnet, hier beschrieben werden.

Harmalin, $C_{13}H_{14}N_2O$, und Harmin [4]), $C_{13}H_{12}N_2O$, sind zwei, in dem Samen von *Peganum harmala*, einer Steppenpflanze, vorkommende Alkaloïde. Man extrahirt die gepulverten Samen mit kaltem, schwefelsäurehaltigem Wasser und versetzt die zuvor mit kohlensaurem Natron neutralisirte Flüssigkeit mit überschüssiger starker Kochsalzlösung, durch welche salzsaures Harmalin und salzsaures Harmin ausgeschieden werden. Die, auf etwa 60° erwärmte wässerige Lösung des Niederschlags wird mit Ammoniak vermischt, bis sich eine Trübung zeigt; die zunehmende Fällung ist wesentlich Harmin; etwa beigemengtes Harmalin, welches in Blättchen ausgefällt wird, entfernt man durch Lösen des Niederschlags in Salzsäure und Wiederausscheiden des Harmins durch vorsichtigen

[1]) Hesse, Jahresber. d. Chem. 1872, 757. [2]) Hesse, Ann. Chem. Pharm. **166**, 262. [3]) Hesse, Jahresber. d. Chem. 1870, 834. [4]) Fritsche, Jahresber. d. Chem. 1847, 636 ff.; 1849, 386; 1853, 478 und 1854, 526. Varrentrapp u. Will, Ann. Chem. Pharm. **39**, 289.

Digitized by Google

Zusatz von Ammoniak. Aus dem Filtrate gewinnt man das Harmalin durch weiteren Zusatz von Ammoniak. Beide Basen werden durch wiederholtes Lösen in Säuren und Fällen mittelst Ammoniaks oder Kalilauge gereinigt, schliesslich aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Das Harmalin krystallisirt in farblosen rhombischen Octaëdern, welche sich in Wasser und kaltem Alkohol kaum, dagegen in heissem Weingeist lösen. Dasselbe ist eine einsäurige Base, welche leicht lösliche, krystallisirende, gelbgefärbte Salze bildet. Salzsaures Harmalin, $C_{13}H_{14}N_2OHCl$, bildet lange, gelbe Nadeln, welche in Salzsäure ziemlich schwer löslich sind; mit Quecksilber- und Platinchlorid liefert das Salz krystallisirende Doppelverbindungen. Mit Schwefel- und Chromsäure vereinigt sich Harmalin zu neutralen und zu sauren Salzen.

Das Harmalin geht durch oxydirende Mittel leicht in Harmin oder Abkömmlinge desselben über, indem zwei Atome Wasserstoff abgespalten werden. So bildet sich Harmin beim Erhitzen des salpetersauren Harmalins mit alkoholischer Salzsäure, oder des sauren chromsauren Harmalins für sich auf 120°. Heisse Salpetersäure führt die Base zuerst in Nitroharmalin, $C_{13}H_{13}(NO_2)N_2O$, über, welches in kleinen, orangegelben Prismen krystallisirt und denen des Harmalins ähnliche Salze bildet. Wendet man sehr concentrirte Salpetersäure an, so tritt gleichzeitig ein Oxydationsprocess ein, indem Nitroharmin, $C_{13}H_{11}(NO_2)N_2O$, entsteht, welches in feinen, schwefelgelben Nadeln aus Alkohol gewonnen wird.

Das auf oben beschriebene Weise dargestellte Harmin, $C_{13}H_{12}N_2O$, krystallisirt aus heissem Alkohol in spröden, glänzenden Prismen, ist wenig in Wasser und kaltem Weingeist löslich. Seine Salze sind beinahe farblos, meist gut krystallisirend; in säurehaltigem Wasser schwerer, als in reinem, löslich. Salzsaures Harmin, $C_{13}H_{12}N_2OHCl$, wird aus Alkohol in farblosen Nadeln gewonnen. Die sauren, sowie neutralen Verbindungen des Harmins mit Schwefel- und Chromsäure krystallisiren gut.

Durch Eintragen von chlorsaurem Kali in eine stark saure Lösung von salzsaurem Harmin entsteht salzsaures Dichlorharmin, dessen Lösung, mit Natronlauge versetzt, die freie Base, $C_{13}H_{10}Cl_2N_2O$, ausscheidet, welche in Wasser kaum löslich ist, und aus Alkohol in lockeren, weissen Nadeln krystallisirt. Durch Einwirkung von Brom auf die verdünnte Lösung von schwefelsaurem Nitroharmin entsteht das Salz des Monobromnitroharmins, aus welchem durch Ammoniak die freie Base, $C_{13}H_{10}(NO_2)BrN_2O$, gefällt wird. Chlornitroharmin, $C_{13}H_{10}(NO_2)ClN_2O$, bildet sich auf analoge Weise bei Anwendung von Chlorwasser statt des Broms oder durch Einwirkung eines Gemenges von starker Salzsäure und überschüssiger Salpetersäure auf Harmalin.

Physostigmin[1]) (Eserin), $C_{15}H_{21}N_3O_2$. Diese Base, welche in den Calabarbohnen, den Samen von *Physostigma venenosum*, vorkommt,

---

[1]) Hesse, Ann. Chem. Pharm. **129**, 115 u. **141**, 82.

Digitized by Google

wird aus diesen durch kalten Alkohol (von 95 Proc.) ausgezogen und durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Sie wird gewöhnlich als amorphe Masse gewonnen, welche sich in kaltem Wasser schwer, leicht in Alkohol und Aether löst, deutlich alkalisch reagirt und sehr giftig wirkt. Die Base und ihre amorphen Salze zersetzen sich in wässeriger Lösung leicht an der Luft. Das Physostigmin findet in der Augenheilkunde Anwendung.

Hyoscyamin[1]), $C_{15}H_{23}NO_3$.

(nach früheren Angaben von Kletzinsky: $C_{15}H_{17}NO$).

Diese noch wenig untersuchte Base kommt in verschiedenen Theilen des Bilsenkrautes vor; am zweckmässigsten erschöpft man die Samen[2]) desselben, nach Entfernung des Oels mittelst Aethers, mit schwefelsäurehaltigem Alkohol und fällt aus der Lösung des öfters umkrystallisirten schwefelsauren Salzes die Base mit kohlensaurem Natron. Man gewinnt so das Hyoscyamin als wachsweiche, gelbliche, amorphe Masse, welche aus Benzol in weissen Nadeln krystallisirt und sich in Alkohol und Aether, auch in Wasser ziemlich leicht löst. Die Base ist in ihren giftigen Wirkungen dem Atropin sehr ähnlich, besitzt einen widrigen, beissenden Geschmack und in unreinem Zustande einen betäubenden Geruch. Ihre Salze krystallisiren schwierig.

Das Hyoscyamin spaltet sich beim Kochen mit Barytwasser in eine der Tropasäure (s. S. 672) isomere Verbindung, welche Hyoscinsäure genannt ist, und in eine schwierig krystallisirende Base, das Hyoscin, nach der Gleichung:

$$C_{15}H_{23}NO_3 = \underbrace{C_9H_{10}O_3}_{\text{Hyoscinsäure}} + \underbrace{C_6H_{13}N}_{\text{Hyoscin}}.$$

Die Hyoscinsäure krystallisirt in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 104°; das Hyoscin gehört zu den flüchtigen Basen, es besitzt einen stark narcotischen Geruch.

Sinapin[3]), $C_{16}H_{23}NO_5$.

Das Sinapin ist im weissen Senf, dem Samen von *Sinapis alba*, in Verbindung mit Schwefelcyanwasserstoff enthalten. Zur Gewinnung dieses Salzes wird trocknes Senfpulver durch Aether vom fetten Oele befreit, sodann mit kaltem Alkohol behandelt, welcher Extractivstoffe entfernt, und endlich mit 90proc. Weingeist ausgekocht. Aus dieser Lösung krystallisirt nach dem Einengen rhodanwasserstoffsaures

---

[1]) Vergl. Merck, Jahresber. d. Chem. 1872, 762. Reichardt, daselbst 1870, 830. [2]) Das, aus den Blättern gewonnene Hyoscyamin soll nicht so rein sein. [3]) Von Henry u. Garot zuerst beobachtet.

Digitized by Google

Sinapin aus, welches durch Abpressen und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt wird. Versucht man aus dem Salz die Base frei zu machen, so zersetzt sie sich sehr schnell; aus schwefelsaurem Sinapin (s. unten) erhält man nach Zusatz von Barytwasser eine alkalisch-reagirende, gelbe Lösung, welche die meisten Metallsalze, zum Theil unter Reduction des Metalls, fällt. Beim Eindampfen zersetzt sich diese, das Sinapin enthaltende Lösung unter Farbenwechsel.

Salzsaures Sinapin, $C_{16}H_{23}NO_5HCl$, durch Vermischen von Chlorbarium und schwefelsaurem Sinapin erhalten, bildet feine, leicht lösliche Nadeln; ähnlich krystallisirt das salpetersaure Salz. Saures schwefelsaures Sinapin, $C_{16}H_{23}NO_5SO_2O_2H_2 + 2H_2O$, wird durch Zusatz von Schwefelsäure zu dem rhodanwasserstoffsauren Salz in rectangulären Blättchen gewonnen. Das letztere, $C_{16}H_{23}NO_5HSCN$, krystallisirt in glänzenden Nadelbüscheln; durch Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser [1]) bildet sich neben dem resp. Rhodansalz Sinkalin und sinapinsaures Kali resp. Baryt nach der Gleichung:

$$C_{16}H_{23}NO_5HSCN + 3KOH = KSCN + \underbrace{C_5H_{15}NO_2}_{\text{Sinkalin}}$$

$$+ \underbrace{K_2(C_{11}H_{10}O_5)}_{\text{sinapinsaures Kali}} + H_2O.$$

Die Sinapinsäure, welche in farblosen, in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslichen Prismen krystallisirt, ist eine zweibasische Säure, welche wohl charakterisirte Salze bildet. Das Sinkalin hat sich identisch mit dem Cholin (Bilineurin) erwiesen (vergl. S. 45. und III, 2, S. 490).

Mit der Aufklärung der Constitution der, noch zu wenig untersuchten Sinapinsäure wird man Einblick in die rationelle Zusammensetzung des Sinapins selbst gewinnen.

Piperin (isomer mit Morphin), $C_{17}H_{19}NO_3$.

Das Piperin bildet farblose, vierseitige Prismen, welche bei 100° schmelzen, sich kaum in kaltem Wasser, schwer in Aether, leicht in Alkohol lösen und weder Geruch, noch Geschmack besitzen. Dasselbe findet sich in den verschiedenen Pfeffersorten (im schwarzen, weissen, langen Pfeffer), welche zur Darstellung der Base grob gepulvert mit 80procentigem Alkohol ausgezogen werden; die zum Syrup verdampften Extracte werden mit kaltem Wasser gewaschen; den mit wenig Aetzkali versetzten Rückstand löst man in Alkokol und dunstet zum Krystallisiren ein. Das noch unreine Piperin wird nach dem Waschen mit wenig Aether aus Alkohol mittelst Thierkohle umkrystallisirt. Das Piperin ist eine sehr schwache Base, seine alkoholische Lösung reagirt neutral.

---

[1]) v. Babo u. Hirschbrunn, Ann. Chem. Pharm. **84**, 19.

Digitized by Google

Einfache Salze des Piperins scheinen nicht zu bestehen, dagegen sind Doppelverbindungen des salzsauren Piperins mit Quecksilber- und Platinchlorid dargestellt durch Vermischen der weingeistigen Lösungen der Chloride mit einer salzsauren alkoholischen Piperinlösung. Das Quecksilbersalz, $(C_{17}H_{19}NO_3HCl)_2 . HgCl_2$, bildet gelbe, glänzende, reguläre Krystalle, das Platinsalz, $(C_{17}H_{19}NO_3HCl)_2 . PtCl_4$, wird in grossen, morgenrothen Krystallen gewonnen.

Das Piperin löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe, welche durch Wasserzusatz wieder verschwindet; durch Einwirkung starker Salpetersäure entsteht ein braunes Harz, welches beim Erhitzen mit Kali [1]) blutroth wird und eine sauerstofffreie Base, das Piperidin, übergehen lässt. Derselbe Körper bildet sich beim Erhitzen von Piperin mit Natronkalk [2]), noch besser mit alkoholischer Kalilauge [3]). Letztere Reaction ist von besonderem Interesse, da sie zu wichtigen Aufschlüssen über die Constitution des Piperins geführt hat. Man erhitzt mehrere Stunden lang 1 Thl. Piperin mit alkoholischer Kalilauge, welche etwa 3 Thle. Kalihydrat enthält; beim Erkalten scheidet sich piperinsaures Kali, $C_{12}H_9O_3OK$, aus, während durch Destillation der Mutterlauge Piperidin gewonnen wird. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_{17}H_{19}NO_3 + KOH = C_{12}H_9O_3OK + \underbrace{C_5H_{11}N}_{\text{Piperidin}}.$$

Die, aus ihrem Kalisalz durch Salzsäure abgeschiedene Piperinsäure, $C_{12}H_9O_3OH$, bildet feine, gelbe, in Wasser unlösliche Nadeln, welche bei 213° schmelzen, höher erhitzt sublimiren. Die, durch Oxydation mit übermangansaurem Kali entstehenden Zersetzungsproducte der Piperinsäure, Piperonal und Piperonylsäure, stehen in nächster Beziehung zur Protocatechusäure, von welcher sich auch die Piperinsäure ableiten lässt [4]). Piperonal ist ohne Zweifel der Methylenäther des Protocatechusäurealdehyds $= C_6H_3 \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} CH_2COH$, die Piperonylsäure die entsprechende Säure: $C_6H_3 \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} CH_2COOH$, d. i. Methylenprotocatechusäure.

Piperidin, $C_5H_{11}N = \left.\begin{matrix}(C_5H_{10})''\\H\end{matrix}\right\} N$.

Das, Piperidin enthaltende Destillat (s. oben) wird mit Salzsäure gesättigt, das durch Eindampfen gewonnene Salz mit Aetzkali destillirt,

[1]) Anderson, Ann. Chem. Pharm. **84**, 345. [2]) Cahours, daselbst **84**, 342. [3]) v. Babo u. Keller, Journ. pr. Ch. **72**, 53 u. Strecker, Ann. Chem. Pharm. **105**, 317. [4]) Vergl. die Untersuchungen von Fittig in Gemeinschaft mit Mielk, Remsen, Ann. Chem. Pharm. **152**, 25; **159**, 129; **168**, 93; **172**, 134.

Digitized by Google

und die übergegangene Flüssigkeit, nach dem Trocknen über Kalihydrat, rectificirt. Das Piperidin ist eine farblose, ammoniakalisch und pfefferartig riechende, bei 106⁰ siedende, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction und ausgeprägt basischen Eigenschaften.

Salzsaures Piperidin, $C_5H_{11}NHCl$, bildet lange luftbeständige Nadeln, seine Verbindung mit Platinchlorid, $(C_5H_{11}NHCl)_2 . PtCl_4$, orangefarbene, in Wasser leicht lösliche, monokline Prismen. Schwefelsaures Piperidin, $(C_5H_{11}N)_2SO_2O_2H_2$, wird in zerfliesslichen Krystallen gewonnen.

Durch Einleiten salpetriger Säure in abgekühltes Piperidin entsteht Nitrosopiperidin [1] $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\NO\end{matrix}\right\}N$, ein gelbliches Oel, welches aus dem Reactionsproduct, nachdem die überschüssige salpetrige Säure durch einen Kohlensäurestrom entfernt ist, durch Verdünnen mit Wasser abgeschieden wird und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium bei 240⁰ unter partieller Zersetzung siedet. Durch Salzsäure oder nascirenden Wasserstoff wird Piperidin regenerirt. — Deutet schon die Bildung des Nitrosopiperidins darauf hin, dass Piperidin eine secundäre Base ist, so liefern die, durch Einwirkung von Jodmethyl, Jodäthyl [2] etc. entstehenden Producte den unzweifelhaften Beweis, dass das Piperidin eine solche Base ist.

Durch Zusatz von Piperidin zu einem gleichen Volumen abgekühlten Jodmethyls entsteht unter Wärmeentwickelung eine Krystallmasse von jodwasserstoffsaurem Methylpiperidin, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}NJ$, welches bei der Destillation mit Kalihydrat die freie Base, das Methylpiperidin, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\CH_3\end{matrix}\right\}N$, als ein, bei 118⁰ siedendes Oel übergehen lässt. Lässt man Jodmethyl auf dieses bei 100⁰ einwirken, so gewinnt man das Jodür der dimethylirten Ammoniumbase, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}NJ$, in schönen Krystallen, welche erhitzt in Jodmethyl und Methylpiperidin zerfallen. — Dem Jodmethyl entsprechend wirkt Jodäthyl auf Piperidin ein. Das Aethylpiperidin, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$, ist ein leichtes, gewürzig riechendes Oel, welches bei 128⁰ siedet; das, aus demselben durch Erhitzen mit Jodäthyl erhaltene Jodür, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}NJ$, wird durch Silberoxyd zerlegt, die freie Base, das Diäthylpiperidiniumoxydhydrat, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}NOH$, kann, im Vacuum eingedunstet, in zerfliesslichen Krystallen gewonnen werden. — Das, durch Einwirkung von Jodamyl auf Pi-

---

[1]) Wertheim, Ann. Chem. Pharm. 127, 75. [2]) Cahours, Jahresber. d. Chem. 1852, 546.

Digitized by Google

peridin gewonnene, in breiten Blättern krystallisirende Amylpiperidinjodür, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}NJ$, liefert mit Kali destillirt das Amylpiperidin, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}N$, als ein farbloses, nach Amylalkohol riechendes Oel vom Siedepunkt 186°.

Mit Aethylenbromid[1]) vereinigt sich Piperidin unter Bildung von bromwasserstoffsaurem Aethylenpiperidin, $\left.\begin{matrix}(C_5H_{10})_2\\C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}N_2Br_2$, aus welchem durch Aetzkali die freie Base, $\left.\begin{matrix}(C_5H_{10})_2\\C_2H_4\end{matrix}\right\}N_2$, als ein, bei 263° siedendes Oel abgeschieden wird, welches, gelinde mit Aethylenbromid erwärmt, sich mit diesem zu dem Bromid, $\left.\begin{matrix}(C_5H_{10})_2\\(C_2H_4)_2\end{matrix}\right\}N_2Br_2$, vereinigt.

Säurechloride wirken heftig auf Piperidin ein, indem neben salzsaurem Piperidin neutrale Verbindungen entstehen, welche das Säureradical an Stelle des einen Wasserstoffatoms enthalten, so Benzoylpiperidin, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}N$, etc. Das Piperin selbst ist zweifellos eine analoge Verbindung, nämlich ein Piperidin mit dem Radical der Piperinsäure, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\(C_{11}H_9O_2)CO\end{matrix}\right\}N$.

Bei längerer Berührung von überschüssigem Piperidin mit Monochloressigsäure[2]) bildet sich neben salzsaurem Piperidin, Essigpiperidiniumoxydhydrat, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\CH_2COOH\\H\end{matrix}\right\}NOH$, welches in luftbeständigen Prismen krystallisirt.

Mit Cyansäure oder deren Aethern bildet das Piperidin Harnstoffderivate, und zwar gewinnt man den Piperidinharnstoff, $CON_2H_2C_5H_{10}$, durch Einleiten von Cyansäuredampf in Piperidin in langen, weissen Nadeln, den Methyl- und Aethylpiperidinharnstoff in analoger Weise bei Anwendung der dampfförmigen Methyl- resp. Aethyläther der Cyansäure. — Schwefelkohlenstoff vereinigt sich unter starker Wärmeentwickelung mit Piperidin zu der, in feinen Nadeln krystallisirenden Verbindung, $C_{11}H_{22}N_2S_2$, welche durch Zusammenlagerung von 1 Mol. CS_2 und 2 Mol. Piperidin entstanden und entsprechend dem diäthylsulfocarbaminsauren Diäthylamin (vergl. S. 35) nach der Formel: $CS\left\{\begin{matrix}N(C_5H_{10})\\SN\left\{\begin{matrix}C_5H_{10}\\H_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$ zusammengesetzt ist.

---

[1]) Brühl, Jahresber. d. Chem. 1871, 787. [2]) Kraut, Ann. Chem. Pharm. 157, 66.

Colchicin[1]), $C_{17}H_{19}NO_5$.

Dasselbe ist in allen Theilen der Herbstzeitlose (*Colchicum autumnale*), auch in anderen Colchicumarten enthalten und wird aus den Samen des ersteren gewonnen, welche durch 90procentigen Alkohol erschöpft werden. Die eingedampften Extracte scheiden, mit heissem Wasser versetzt, fettes Oel ab, die wässerige Lösung wird, nach Entfernung desselben, mit basisch essigsaurem Blei gefällt, aus dem Filtrat nach Beseitigung des Bleis mittelst phosphorsauren Natrons mit Gerbsäure gerbsaures Colchicin abgeschieden, welches durch Bleioxyd zersetzt wird. Das noch unreine Alkaloïd wird endlich durch Umkrystallisiren mit Aether-Alkohol gereinigt.

Das Colchicin bildet eine amorphe, spröde, bei 140° schmelzende Masse, welche in Wasser und Alkohol mit schwach alkalischer Reaction löslich ist und als starkes Gift wirkt. Seine basischen Eigenschaften sind sehr schwach; mit starken Säuren vereinigt es sich nicht, sondern wird zersetzt; die Lösung in Salzsäure färbt sich intensiv gelb. Bei längerem Stehen einer Lösung von Colchicin in Schwefelsäure geht dasselbe in das isomere Colchiceïn über, welches durch Zusatz von Wasser gelblichweiss gefällt wird, und aus Alkohol oder Aether in kleinen Nadeln krystallisirt. Das Colchiceïn besitzt schwach saure Eigenschaften; seine Barytverbindung entsteht beim Erhitzen von Colchicin mit Barytwasser auf 100°; auch ein Kupfersalz, $(C_{17}H_{18}NO_5)_2Cu$, ist dargestellt.

Cocaïn[2]), $C_{17}H_{21}NO_4$.

Das Cocaïn krystallisirt aus Aether-Alkohol in farblosen, monoklinen Säulen, welche bei 98° schmelzen, sich ziemlich schwer in Wasser (1 Thl. in 700 Thln.), leicht in Alkohol und Aether mit alkalischer Reaction lösen und einen bitteren Geschmack besitzen. Diese in den Cocablättern enthaltene Base gewinnt man durch Extrahiren der Blätter mit heissem Wasser; der Auszug wird mit essigsaurem Blei gefällt, nach Entfernung des Bleis mittelst schwefelsauren Natrons setzt man kohlensaures Natron so lange zu, bis schwach alkalische Reaction eintritt; das Cocaïn wird durch Schütteln mit Aether gewonnen und in das chlorwasserstoffsaure Salz übergeführt, welches am zweckmässigsten durch Dialyse gereinigt wird. Aus der Lösung dieses Salzes wird die Base durch kohlensaures Natron gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt; aus 1 Kg Cocablätter gewinnt man 2 g Cocaïn.

Als einsäurige Base bildet das Cocaïn gut krystallirende Salze, welche sich leicht in Alkohol lösen.

---

[1]) Hübler, Chem. Centr. 1865, 536. [2]) Niemann, Ann. Chem. Pharm. **114**, 213. Wöhler u. Lossen, daselbst **121**, 372; Jahresber. d. Chem. 1865. 451.

Digitized by Google

Salzsaures Cocaïn, $C_{17}H_{21}NO_4HCl$, bildet abgestumpfte Prismen, sein Doppelsalz mit Chlorgold, $C_{17}H_{21}NO_4HCl \,.\, AuCl_3$, goldgelbe Blättchen. Das schwefelsaure Cocaïn krystallisirt schwierig in luftbeständigen Säulen.

Beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf 100° im geschlossenen Rohre erleidet das Cocaïn eine interessante Zersetzung, welche auf nahe Beziehungen desselben zur Benzoësäure hinweist. Unter Aufnahme der Elemente von 2 Mol. Wasser entsteht ausser Methylalkohol und einer krystallisirenden Base, welche Ecgonin genannt ist, Benzoësäure nach folgender Gleichung:

$$C_{17}H_{21}NO_4 + 2\,H_2O = \underbrace{CH_3OH}_{\text{Methylalkohol}} + \underbrace{C_9H_{15}NO_3}_{\text{Ecgonin}} + \underbrace{C_6H_5COOH}_{\text{Benzoësäure.}}$$

Atropin[1]) (identisch mit Daturin), $C_{17}H_{23}NO_3$.

Das Atropin krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadelbüscheln, welche bei 90° schmelzen und beim vorsichtigen Erhitzen gegen 140° partiell sublimiren. Die Base löst sich in etwa 300 Thln. kalten Wassers, sehr leicht in Alkohol, schwerer in Aether. Die Lösungen reagiren alkalisch und wirken sehr giftig; kleine Mengen in das Auge gebracht, erweitern die Pupille; darauf beruht die Anwendung der Base und einiger Salze derselben in der Augenheilkunde.

Das Atropin ist in allen Theilen des Belladonnakrauts (*Atropa Belladonna*) und von *Datura Stramonium*, sowie in den Wurzeln und Blättern von *Solanum nigrum* enthalten. Zur Gewinnung der Base[2]) presst man die, während der Blüthe gesammelten Belladonnapflanzen aus, erwärmt den Saft auf 80 bis 90° (zur Gerinnung des Eiweisses) und versetzt das Filtrat mit kleinen Mengen Aetzkali. Durch starkes Schütteln mit Chloroform gewinnt man eine grünlich gefärbte Atropinlösung; der Rückstand derselben wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, aus der filtrirten Flüssigkeit die Base durch kohlensaures Natron gefällt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein gewonnen. Man kann statt des Chloroforms auch Aether anwenden, jedoch ist das auf diese Art dargestellte Atropin weniger rein. — Um dasselbe aus den Wurzeln der Belladonnapflanze zu bereiten, werden dieselben, fein gepulvert, mit Alkohol extrahirt (1000 Thle. geben etwa 2 bis 3 Thle. Atropin).

Die Salze des Atropins, welches als einsäurige Base fungirt, krystallisiren im Allgemeinen gut; beim Fällen derselben mittelst Ammoniaks oder kohlensaurer Alkalien muss man vorsichtig verfahren, da das Atropin im Ueberschuss der Fällungsmittel löslich ist. — Salzsaures Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3HCl$, krystallisirt erst nach längerem Stehen in

---

[1]) Die Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ ist zuerst von Liebig, Ann. Chem. Pharm. 6, 66, aufgestellt worden. [2]) Rabourdin, Journ. pr. Chem. 51, 256.

Digitized by Google

luftbeständigen Nadeln; versetzt man eine concentrirte Lösung mit Chlorgold, so erhält man einen gelben Krystallbrei der Verbindung: $C_{17}H_{23}NO_3HCl \,.\, AuCl_3$.

Schwefelsaures Atropin, $(C_{17}H_{23}NO_3)_2SO_2O_2H_2$, bildet sternförmige, glänzende Krystalle. — Die Lösungen der Salze färben sich beim Erwärmen dunkel.

Das Atropin selbst erleidet bei längerer Berührung mit Wasser oder Luft Zersetzung, indem es unkrystallinisch und in Wasser leicht löslich wird. — Durch Einwirkung von Chlor wird wesentlich nur salzsaures Atropin gebildet; Cyangas färbt eine alkoholische Lösung der Base blutroth. — Durch Barytwasser [1]), wie durch Salzsäure [2]) und zwar durch Erhitzen mit denselben im geschlossenen Rohr auf 100 resp. 130° wird Atropin in gleichartiger Weise zersetzt. Zuerst erfolgt eine Spaltung desselben in Tropasäure und Tropin, eine in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, in Tafeln vom Schmelzpunkt 61° krystallisirende tertiäre Base, im Sinne der folgenden Gleichung:

$$C_{17}H_{23}NO_3 + H_2O = \underbrace{C_9H_{10}O_3}_{\text{Tropasäure}} + \underbrace{C_8H_{15}NO}_{\text{Tropin}}$$

Die Tropasäure, welche als Phenylmilchsäure (isomer der gewöhnlichen Phenylmilchsäure) aufzufassen ist, $CH_2OHCHC_6H_5COOH$, geht bei stärkerem Erhitzen mit Salzsäure oder Barytwasser unter Verlust von einem Molecül Wasser in ein Gemenge zweier isomerer Körper, der Atropa- und Isatropasäure, über nach der Gleichung:

$$C_9H_{10}O_3 = H_2O + C_9H_8O_2.$$

Die erstere entsteht vorzugsweise bei Anwendung von Barytwasser, die Isatropasäure in überwiegender Menge beim Erhitzen mit Salzsäure. Beide sind isomer mit Zimmtsäure. Die Atropasäure bildet rhombische, bei 106° schmelzende Tafeln und ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Durch nascirenden Wasserstoff wird sie in α Phenylpropionsäure, $CHC_6H_5CH_3COOH$, übergeführt; nach dieser Reaction und nach ihrer Bildung aus Tropasäure muss man die Atropasäure als eine Phenylacrylsäure betrachten: $C_2H_2C_6H_5COOH$. — Die Isatropasäure, welche dünne, bei 200° schmelzende Blättchen bildet, ist viel beständiger, als ihre Isomere; vielleicht ist sie mit der Atropasäure polymer.

Corydalin [3]), $C_{18}H_{19}NO_4$.

Dasselbe ist in den Wurzeln von *Corydalis*-Arten, sowie von *Bulbocapnus cavus* enthalten, aus denen es mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen wird. Durch Alkalien wird es aus seinen Salzlösungen amorph gefällt, ist in Wasser unlöslich, kann jedoch aus Alko-

[1]) Kraut, Ann. Chem. Pharm. **148**, 236. [2]) Lossen, Jahresber. d. Chem. 1866, 475. [3]) Wicke, Jahresber. d. Chem. 1866, 480. Ann. Chem. Pharm. **137**, 274.

Digitized by Google

hol in Prismen krystallisirt erhalten werden; die weingeistige Lösung reagirt alkalisch und schmeckt intensiv bitter. Das Corydalin ist eine einsäurige Base und bildet mit Säuren gelb gefärbte, zum Theil krystallisirende Salze. Nach seinem Verhalten zu Jodäthyl ist dasselbe eine tertiäre Base.

Berberin (früher als Xanthopicrit, Jamaïcin beschrieben).

Zusammensetzung: $C_{20}H_{17}NO_4$.

Das Berberin ist ein Bestandtheil verschiedener Berberis-Arten, namentlich der Wurzel von Berberis vulgaris und vieler anderer Pflanzen; am reichlichsten ist es in der Wurzel von Hydrastis canadensis enthalten (bis zu 4 Proc.). Zur Darstellung der Base erschöpft man die zerkleinerte Wurzelrinde von Berberis vulgaris mit heissem Wasser und behandelt den durch Eindampfen erhaltenen Syrup mit Alkohol. Durch Eindunsten der weingeistigen Lösung gewinnt man unreines Berberin, welches durch Ueberführen in das schwefelsaure Salz und Umkrystallisiren desselben zu reinigen ist. Das Berberin wird aus der verdünnten Lösung seines Salzes durch Barytwasser frei gemacht und dem eingedampften Filtrat durch Alkohol entzogen.

Die so gewonnene Base krystallisirt mit Wasser (5 Molecülen?) in feinen, gelben Nadeln, welche sich ziemlich schwer in kaltem Wasser oder Alkohol, leicht in den kochenden Flüssigkeiten lösen, ohne denselben alkalische Reaction zu ertheilen. Bei 120° schmilzt das Berberin zu einem Harze. Seine basischen Eigenschaften sind nur schwach, jedoch vereinigt es sich mit Säuren zu gut charakterisirten Salzen, welche neutral reagiren und bitter schmecken.

Salzsaures Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4HCl + 2H_2O$, krystallisirt in zarten goldgelben Nadeln, bildet mit einer Reihe von Chloriden (von Gold, Platin, Quecksilber etc.) Doppelsalze, welche meistens in gelben Nadeln anschiessen. Das salpetersaure Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4 . HONO_2$, wird in hellgelben Nadeln, das saure schwefelsaure Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4H_2SO_4$, in feinen rothgelben Krystallen erhalten. Die Verbindung des jodwasserstoffsauren Berberins mit 1 Molecül Jod,

$$C_{20}H_{17}NO_4HJ . J_2,$$

bildet dunkle metallisch-glänzende dichroïtische Blättchen.

Durch Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs [1]) (aus Zink und Schwefelsäure) auf Berberin entsteht das schwefelsaure Salz einer wasserstoffreicheren Base, des Hydroberberins, welches letztere durch Ammoniak aus der Lösung gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt wird; es bildet farblose monokline Krystalle und ist nach der Formel $C_{20}H_{21}NO_4$ zusammengesetzt, ist also aus dem Berberin durch Auf-

[1]) Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. **115**, 45; **122**, 256.

Digitized by Google

nahme von 4 Atomen Wasserstoff entstanden. Durch Oxydationsmittel, z. B. Salpetersäure, wässeriges Brom, geht das Hydroberberin wieder in Berberin über. — Auch Natriumamalgam bewirkt die Umwandlung des letzteren in die Hydrobase. Während Hydroberberin sich mit Jodäthyl zu dem Jodür einer äthylirten Base vereinigt, entsteht durch Erhitzen von Berberin mit Jodäthyl jodwasserstoffsaures Berberin.

Anhang zu Berberin.

Oxyacanthin, $C_{32}H_{46}N_2O_{11}$.

Diese Base, deren Zusammensetzung noch höchst zweifelhaft ist, findet sich neben Berberin in der Berberis vulgaris, scheint jedoch in reinem Zustande noch nicht untersucht worden zu sein. Sie wird durch Fällen aus den Lösungen ihrer Salze mittelst kohlensaurer Alkalien als weisses amorphes Pulver erhalten, welches in Wasser unlöslich ist, in Alkohol und Aether sich löst und aus diesen in feinen farblosen Prismen krystallisirt. Seine Salze werden als meist krystallisirbar und in Wasser, sowie in Weingeist löslich beschrieben.

Hydrastin [1]) ist eine krystallisirende Base genannt worden, welche neben Berberin in der Wurzelrinde von *Hydrastis canadensis* vorkommt und nach der Formel $C_{22}H_{23}NO_6$ zusammengesetzt ist. Das Hydrastin, welches in Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht löslich ist, krystallisirt aus Weingeist in glänzenden, vierseitigen Prismen und bildet mit Säuren schlecht krystallisirende Salze.

Alkaloïde der Strychnos-Arten: Strychnin und Brucin.

Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$.

Das Strychnin kommt in den Brechnüssen (den Früchten von *Strychnos nux vomica*) und den Ignatiusbohnen (von *Strychnos Ignatii*) neben Brucin vor; in dem japanischen Pfeilgifte, welches aus der Wurzelrinde von *Strychnos Tieuté* gewonnen wird, ist fast nur Strychnin enthalten. Beide Basen wirken furchtbar giftig, Starrkrampf erregend (1 mg genügt, um einen Hund zu tödten).

Das Strychnin krystallisirt in kleinen, weissen vierseitigen Säulen, ist in Wasser kaum, in absolutem Alkohol und Aether gar nicht löslich, dagegen löst es sich ziemlich reichlich in heissem, verdünntem Weingeist,

---

[1]) Perrins, Jahresber. der Chem. 1862, 381.

Digitized by Google

in Benzol, Chloroform mit alkalischer Reaction. Das Strychnin wirkt in hohem Grade fäulnisswidrig und kann, da es selbst der Fäulniss widersteht, in Stoffen nachgewiesen werden, welche schon lange in Fäulniss übergegangen sind, ein Umstand, welcher für den gerichtlichen Nachweis des Strychnins wichtig ist.

Zur Gewinnung des Strychnins schüttelt man geraspelte Brechnüsse mehrere Male längere Zeit mit 40procentigem Alkohol bei gelinder Wärme; die stark eingedampften Auszüge werden mit einer geringen Menge essigsauren Bleies zur Entfernung von Farbstoffen etc. versetzt, und nach dem Filtriren mit etwa $^1/_{50}$ des Gewichts der angewandten Nüsse gebrannter Magnesia vermengt. Der Niederschlag wird mit kochendem 80procentigem Alkohol ausgezogen, sodann der Rückstand der weingeistigen Lösung mit 40procentigem Alhohol in der Kälte digerirt, welcher Brucin löst, während Strychnin zurückbleibt. Dasselbe wird endlich durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. — Bei der ähnlichen Darstellungsweise des Strychnins aus Ignatiusbohnen müssen dieselben vor der Behandlung mit Alkohol mittelst Aethers von Fett befreit werden. — Die beiden Basen lassen sich auch mit Hülfe der verschiedenen Löslichkeit ihrer salpetersauren Salze trennen; das Strychninsalz krystallisirt zuerst aus.

Die Strychninsalze sind wegen ihrer grösseren Löslichkeit noch giftiger, als das Strychnin selbst; sie krystallisiren meistens. Aus ihren Lösungen wird die Base durch Alkalien oder kohlensaure Alkalien pulverig gefällt; der Niederschlag geht bald in Nadeln über. — Das Strychnin fungirt vorzugsweise als einsäurige Base. Salzsaures Strychnin, $(C_{21}H_{22}N_2O_2HCl)_2 + 3H_2O$, krystallisirt in Nadeln und bildet mit Quecksilber-, Zink-, Cadmium-, Gold- und Platinchlorid schön krystallisirende Doppelsalze. Das schwefelsaure Strychnin, $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2H_2SO_4 + 3^1/_2H_2O$ (?), bildet Würfel; durch Zusatz von Schwefelsäure gewinnt man das in dünnen Nadeln anschiessende saure Salz, $C_{21}H_{22}N_2O_2H_2SO_4$.

Das jodwasserstoffsaure Strychnin bildet glasglänzende, vierseitige Nadeln; eine Verbindung desselben mit einem Molecül Jod, $C_{21}H_{22}N_2O_2HJ.J_2$, entsteht durch Fällen von salpetersaurem Strychnin mit einer Lösung von Jod in Jodkalium; wie alle Polyjodide ist auch dieses durch Dichroïsmus ausgezeichnet. — Das salpetersaure Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2NO_2OH$, wird in langen seideglänzenden Nadelbüscheln erhalten, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Strychnin bilden sich Monosubstitutionsproducte, welche nicht näher untersucht sind. In kalter englischer Schwefelsäure löst sich Strychnin ohne Zersetzung; durch in diese Lösung gebrachte Oxydationsmittel entstehen charakteristische Färbungen, welche zum Nachweis kleiner Mengen der Base dienen können. Durch dichromsaures Kali färbt sich die Lösung schön violett, durch Ferridcyankalium dunkelviolett, durch Braunstein zuerst purpurn, dann später

Digitized by Google

dunkelroth. — Durch Erhitzen wässeriger Lösungen von schwefelsaurem Strychnin und salpetrigsaurem Kali entstehen nach Schützenberger[1]) Oxy- und Dioxystrychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_3 + 3H_2O$ und $C_{21}H_{22}N_2O_4 + 3H_2O$, gut krystallisirende Verbindungen.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten von Schwefelwasserstoff[2]) zu Strychnin in alkoholischer Lösung; wirkt derselbe bei gleichzeitigem Luftzutritt ein, so scheiden sich orangerothe Nadeln ab, welche in fast allen Lösungsmitteln unlöslich sind. Die entstandene Verbindung hat die Zusammensetzung $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2 . H_2S_6$, ist also nach folgender Gleichung entstanden:

$$2\,C_{21}H_{22}N_2O_2 + 6\,H_2S + 5\,O = 5\,H_2O + (C_{21}H_{22}N_2O_2)_2 \,.\, H_2S_6.$$

Durch Säuren wird dieselbe unter Bildung des betreffenden Strychninsalzes und Abscheidung eines unbeständigen, schwefelreichen Oeles zersetzt. Das Verhalten dieser Strychninverbindung zu einer Lösung von arseniger Säure in Salzsäure hat die obige Zusammensetzung bestätigt, man erhält einen Niederschlag, welcher auf 2 Atome Arsen 18 Atome Schwefel enthält, dessen Bildung durch folgende abgekürzte Gleichung erläutert wird:

$$3\,H_2S_6 + As_2O_3 = As_2S_{18} + 3\,H_2O.$$

Die Strychninverbindung kann als ein, den Superjodiden analog zusammengesetztes Polysulfid, $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2 H_2S_2 . S_4$, betrachtet werden, entsprechend dem Jodid, $C_{21}H_{22}N_2O_2HJ . J_2$ (s. vor. S.).

Das Verhalten des Strychnins zu Jodmethyl[3]) beweist, dass die Base eine tertiäre ist; durch directe Vereinigung gleicher Molecüle entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur das Methylstrychninjodür, $C_{21}H_{22}CH_3N_2O_2J$, welches in Lösung durch Silberoxyd zersetzt, in eine starke Ammoniumbase, $C_{21}H_{22}CH_3N_2O_2OH$, übergeht; dieselbe krystallisirt mit Wasser in wohlausgebildeten, regulären Formen, ist in Wasser leicht löslich und kaum giftig; ihre meist schön krystallisirenden Salze wirken zum Theil lähmend, dem Curare ähnlich, also denen des Strychnins entgegengesetzt. Das salzsaure Methylstrychnin, richtiger Methylstrychnoniumchlorür, $C_{21}H_{22}CH_3N_2O_2Cl$, bildet schöne Prismen, mit Quecksilber-, Gold-, Platinchlorid krystallisirende Doppelsalze.

Ganz analog dem Jodmethyl verhält sich Jodäthyl[4]) gegen Strychnin. Die durch Silberoxyd freigemachte Base, Aethylstrychninhydrat, $C_{21}H_{22}C_2H_5N_2O_2OH + 2H_2O$, ist krystallinisch, jedoch leichter zersetzbar, als die entsprechende Methylverbindung. Ihr Jodür wird durch Vereinigung von Strychnin mit Jodäthyl in glänzenden Säulen gewonnen. Die übrigen Salze krystallisiren ebenfalls. — Amylstrychninverbindungen

---

[1]) Journ. pr. Chem. 75, 122. [2]) E. Schmidt, Ann. Chem. Pharm. 180, 287, u. A. W. Hofmann, Berl. chem. Gesellsch. 1, 80; 10, 1087. [3]) Stahlschmidt, Jahresber. d. Chem. 1859, 395. [4]) How, Jahresber. d. Chem. 1854, 516. Ann. Chem. Pharm. 92, 338.

Digitized by Google

sind durch Einwirkung von Chloramyl auf Strychnin dargestellt worden. — Beim Erhitzen von Strychnin mit Aethylenbromid entstehen, durch Vereinigung beider, verschiedene Bromüre; das eine derselben entspricht den unter ähnlichen Bedingungen gebildeten Bromäthylammoniumverbindungen Hofmann's (s. S. 44).

Als tertiäre Base, analog dem Triäthylamin, vereinigt sich Strychnin mit salzsaurem Aethylenoxyd[1]) zu Strychninoxäthylchlorid, $C_{23}H_{27}N_2O_3Cl + H_2O$, ebenso mit Monochloressigsäure, mit Acetylchlorid, mit Chloraceton etc. zu Chlorüren von Basen.

Brucin[2]), $C_{23}H_{26}N_2O_4$.

Diese Base, welche das Strychnin in der Regel begleitet, wird bei der Darstellung desselben aus Brechnüssen gewonnen; die weingeistige Lösung (vergl. S. 675), welche ausser Farbstoffen Brucin enthält, wird mit Schwefelsäure angesäuert, sodann das anschiessende Salz nach dem Umkrystallisiren mit Hülfe von Thierkohle in wässeriger Lösung durch Ammoniak gefällt; die ausgeschiedene und die aus dem Filtrate durch Eindampfen noch zu gewinnende Base reinigt man durch Umkrystallisiren aus siedendem 80procentigem Alkohol.

Aus wasserhaltigem Weingeist wird das Brucin in glänzenden, schiefen, vierseitigen Säulen oder in Blättchen gewonnen; dieselben enthalten 4 Molecüle Krystallwasser: $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$. Das wasserhaltige Brucin löst sich in etwa 300 Thln. kaltem Wasser, das entwässerte viel schwerer, beide lösen sich leicht in Alkohol, kaum in Aether. Die Base schmeckt intensiv bitter, wirkt jedoch weniger giftig, als Strychnin. Sie besitzt auch schwächere basische Eigenschaften, als Strychnin, Morphin etc., indem diese Alkaloïde das Brucin aus seinen Salzen abscheiden.

Das salzsaure Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4HCl$, bildet luftbeständige, vierseitige Nadeln; die mit Quecksilber- und Platinchlorid entstehenden Doppelverbindungen sind krystallinisch; das Goldchloriddoppelsalz zeichnet sich durch Schwerlöslichkeit aus.

Salpetersaures Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4NO_2OH$, krystallisirt in grossen, vierseitigen Säulen. Mit Schwefelsäure bildet Brucin ein neutrales und ein saures Salz, welche beide gut krystallisiren.

Das jodwasserstoffsaure Brucin und seine Verbindung mit einem Molecül Jod sind den entsprechend zusammengesetzten Salzen des Strychnins sehr ähnlich.

Durch Einwirkung von Brom auf Brucin in verdünnter alkoholischer Lösung entsteht Monobrombrucin. — Wird Brucin mit starker Salpetersäure digerirt, so färbt es sich schön roth. Beim

[1]) Messel, Ann. Chem. Pharm. 157, 7. [2]) Von Pelletier u. Caventou 1819 entdeckt.

Digitized by Google

Erwärmen der Lösung vollzieht sich unter Entwickelung von Stickoxyd und Kohlensäure, welchen Gasen der Dampf von salpetrigsaurem Methyläther beigemengt ist, eine complicirte Reaction [1]). Im Rückstande befindet sich eine stickstoffreiche Substanz, Kakotelin genannt, neben Oxalsäure. Von letzterer rührt die Kohlensäure als secundäres Product her. Die Einwirkung der Salpetersäure kann durch folgende Gleichung versinnlicht werden:

$$C_{23}H_{26}N_2O_4 + 5\,NO_2OH = \underbrace{C_{20}H_{22}N_4O_9}_{\text{Kakotelin}} + CH_3ONO$$
$$+ \begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + 2\,NO + 2\,H_2O.$$

Das Kakotelin ist wahrscheinlich ein Dinitroderivat einer noch unbekannten Base: $C_{20}H_{22}(NO_2)_2N_2O_5$; es zeigt schwach basische, jedoch auch saure Eigenschaften.

Durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure [2]) auf Brucin soll dieses unter Austritt von Kohlensäure und Wasser in Strychnin übergehen:

$$C_{23}H_{26}N_2O_4 + O_4 = C_{21}H_{22}N_2O_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Bestätigt sich diese Reaction, so liegt der Gedanke nahe, dass Brucin als Dioxymethylstrychnin, $C_{21}H_{20}(OCH_3)_2N_2O_2$, zu betrachten sei, eine Auffassung, welche durch die Thatsache gestützt wird, dass beim Behandeln des Brucins mit Braunstein und Schwefelsäure [3]) dasselbe unter Abspaltung von Methylalkohol zersetzt wird.

Schwefelwasserstoff [4]) bewirkt in einer alkoholischen Lösung des Brucins bei gleichzeitigem Luftzutritt die Bildung von Polysulfiden, welche der auf gleiche Weise gewonnenen Strychninverbindung (S. 676) ähnlich sind. Je nach der Concentration der Lösung des Brucins entstehen zwei Körper: der eine, von der Zusammensetzung

$$(C_{23}H_{26}N_2O_4)_3\,.\,H_2S_6 + 6\,H_2O,$$

bildet gelbe unlösliche, bei 125° schmelzende Nadeln, der andere, $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_3\,.\,(H_2S_6)_2$, rubinrothe Krystalle.

Jodmethyl [5]) und Jodäthyl [6]) verhalten sich zu Brucin ganz analog, wie zu Strychnin; die Salze des Methylbrucinammoniums sind sämmtlich gut krystallisirt gewonnen, jedoch ist die freie Base ziemlich unbeständig. Auch in ihren giftigen Eigenschaften stehen die Salze der methylirten Base denen des Brucins nach (vergl. bei Strychnin S. 676). Endlich entstehen durch Vereinigung von Brucin mit Aethylenbromid Salze, welche den entsprechenden Strychninverbindungen sehr ähnlich sind.

---

[1]) Strecker, Ann. Chem. Pharm. 91, 76. [2]) Sonnenschein, Berl. chem. Gesellsch. 8, 213. [3]) Baumert u. Merck, Ann. Chem. Pharm. 70, 337. [4]) E. Schmidt, daselbst 180, 296, u. Berl. chem. Gesellsch. 10, 1288. [5]) Stahlschmidt, Jahresber. d. Chem. 1859, 398. [6]) Gunning, daselbst 1856, 546.

Digitized by Google

Igasurin ist ein Alkaloïd genannt, welches neben Strychnin und Brucin in der Brechnuss vorkommt, dessen Zusammensetzung jedoch nicht sicher festgestellt ist.

Aconitin.

Zusammensetzung: $\begin{cases} C_{30}H_{47}NO_7 \text{ nach v. Planta}^{1)}, \\ C_{27}H_{40}NO_{10} \text{ nach Duquesnel}^{2)}. \end{cases}$

Das Aconitin ist neben Aconitsäure in dem Kraut, den Samen und den Wurzeln von *Aconitum Napellus*, sowie auch von anderen Aconitumarten enthalten. Man kann dasselbe auf gleiche Weise wie Atropin (s. S. 671) darstellen; oder man zieht das getrocknete Kraut mit Alkohol aus, fügt zum Extract Kalkmilch, dampft das Filtrat nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Entfernung des Gypses zur Trockne und fällt die wässerige Lösung des Rückstandes mit kohlensaurem Kali. Durch Ueberführen des noch unreinen Aconitins in sein schwefelsaures Salz und Fällen mit Ammoniak wird die Base rein erhalten. Auf diese Weise dargestellt ist das Aconitin ein leichtes, weisses, amorphes Pulver, jedoch kann es aus Alkohol, besser aus Aether nach Zusatz von Petroleumäther, in rhombischen Tafeln gewonnen werden. Es ist in Wasser ziemlich schwer (in 150 Thln.), leicht in Alkohol, Chloroform, auch Aether löslich, besitzt einen stark bitteren Geschmack, alkalische Reaction und höchst giftige Wirkungen.

Seine Salze sind wenig charakterisirt; das salzsaure Aconitin enthält 2 Molecüle Chlorwasserstoff und bildet mit Goldchlorid ein in Salzsäure unlösliches, amorphes Doppelsalz.

Aus Aconitumarten sind noch mehrere, dem Aconitin ähnliche Alkaloïde dargestellt worden, jedoch ist von einigen nicht einmal die Zusammensetzung ermittelt. Das Napellin (Hübschmann) oder Pseudoaconitin (Flückiger) kommt ebenfalls in den Wurzeln von *Acon. Napellus* vor, krystallisirt leicht in Prismen, ist in Wasser gar nicht, wenig in Alkohol und Aether löslich und wirkt noch giftiger, als das Aconitin. — Neben beiden Basen findet sich noch eine dritte, das Aconellin[3]), welches dem Narcotin sehr ähnlich (vielleicht mit ihm identisch?) ist.

Endlich sind aus dem gelbblühenden Eisenhut zwei Alkaloïde dargestellt, das Acolyktin und Lykoctonin[4]).

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 74, 245. [2]) Jahresber. d. Chem. 1872, 759. [3]) Smith, Jahresber. d. Chem. 1864, 448. [4]) Hübschmann, daselbst 1866, 483.

Alkaloïde der Veratrumarten: Veratrin und Jervin.

Veratrin, $C_{32}H_{52}N_2O_8$.

Das Veratrin [1]) ist ein Bestandtheil der Sabadillsamen und der Wurzeln von *Veratrum album* (Niesswurz). Zur Darstellung aus ersteren zieht man diese mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, fällt die Lösung mit Ammoniak und krystallisirt den Niederschlag aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle um. Das noch rohe Veratrin wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst; durch tropfenweise zugesetzte Salpetersäure wird ein Harz ausgefällt; das Filtrat liefert durch Kali einen Niederschlag, welcher erst mit Wasser, dann mit Aether gewaschen wird. Von letzterem wird das reine Veratrin gelöst.

Dasselbe wird in der Regel als weisses Pulver gewonnen, zuweilen erhält man es in Prismen, welche wahrscheinlich Wasser enthalten. Es löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schmeckt sehr scharf, wirkt giftig; Spuren von Veratrin auf die Nasenschleimhäute gebracht, verursachen heftiges Niesen. — Die Veratrinsalze krystallisiren nur zum Theil; die Base vereinigt sich sowohl mit 1 als 2 Aequivalenten Säure. Das salzsaure Veratrin, welches selbst nur schwierig krystallisirt, bildet mit Chlorgold ein in gelben, seideglänzenden Nadeln anschiessendes Doppelsalz, $C_{32}H_{52}N_2O_8HCl \cdot AuCl_3$. Das saure schwefelsaure Veratrin, $C_{32}H_{52}N_2O_8H_2SO_4 + H_2O$, bildet zarte Nadeln, welche in Wasser sehr leicht löslich sind.

Die Lösung des Veratrins in concentrirter Salzsäure färbt sich beim Erwärmen intensiv roth oder dunkelviolett; man kann so kleine Mengen der Base nachweisen. Die anfangs gelbe Lösung derselben in englischer Schwefelsäure wird beim Erwärmen kirschroth.

Jervin, $C_{30}H_{46}N_2O_3 + 2H_2O$, kommt in den Wurzeln der weissen Niesswurz neben Veratrin vor. Der aus denselben mit sehr verdünnter Salzsäure bereitete Extract wird mit kohlensaurem Natron gefällt, den Niederschlag löst man in Alkohol. Der Rückstand der weingeistigen Lösung wird mit Schwefelsäure behandelt, wobei das schwer lösliche Salz des Jervins zurück bleibt; aus demselben wird die Base durch Fällen mit kohlensaurem Natron gewonnen.

Dieselbe ist in Wasser kaum löslich, aus Alkohol krystallisirt sie in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 205°; sie bildet mit Säuren meist schwer lösliche, wenig charakterisirte Salze.

---

[1]) Vergl. Couerbe, Ann. Chem. Pharm. 9, 108; u. Merck, Ann. Chem. Pharm. 95, 200.

Digitized by Google

Ausser den bisher beschriebenen Alkaloïden sind noch zahlreiche andere aus verschiedenen Pflanzen dargestellt worden; die meisten dieser Basen sind jedoch nur oberflächlich untersucht, von vielen ist nicht einmal die Zusammensetzung bekannt.

Curarin[1]), der wirksame Bestandtheil des Pfeilgiftes, ist eine sauerstofffreie Base von der wahrscheinlichen Zusammensetzung: $C_{10}H_{15}N$; dasselbe krystallisirt in vierseitigen, hygroskopischen Säulen und bildet mit Säuren leicht lösliche Salze. — Mercurialin[2]) wird eine durch Destillation von Mercurialis-Arten mit Kalk gewonnene, ebenfalls sauerstofffreie Base genannt, welche die höchst unwahrscheinliche Formel CH_5N besitzen soll und demnach mit dem Methylamin isomer wäre. Das Mercurialin ist eine bei 140° siedende, giftige Flüssigkeit. Jedenfalls besitzt die Base ein höheres Moleculargewicht. — Chenopodin[3]), $C_6H_{13}NO_4$, kommt im Safte von *Chenopodium album* vor. Sanguinarin[4]), $C_{17}H_{15}NO_4$, wird durch Extrahiren der *Radix Sanguinariae canadensis* mit Alkohol gewonnen. Chelidonin, $C_{20}H_{19}N_3O_3 + H_2O$, ist in der Wurzel von *Chelidonium majus* enthalten. Buxin[5]), $C_{18}H_{21}NO_3$ (?), welches aus Stamm und Wurzeln von *Cissampelos Pareira* erhalten ist, scheint mit den, unter den Namen Pelosin, Bebeerin, Paricin beschriebenen Basen identisch zu sein.

Von anderen Alkaloïden sind noch aufzuführen: Oxycannabin, $C_{20}H_{20}N_2O_7$, Delphinin[6]), $C_{24}H_{35}NO_2$ (aus Stephanskörnern), Emetin[7]), $C_{15}H_{22}NO_2$ (?) (aus Ipecacuanhapulver), ferner folgende Alkaloïde von ganz unbestimmter Zusammensetzung: Porphyrin und Chlorogenin (aus einer australischen Rinde), Conessin, syn. Wrightin (aus der Conessirinde), Cytisin und Laburnin (aus Cytisusarten), Fumarin (aus *Fumaria officinalis*), Iso- und Pseudoisopyrin (aus der Wurzel von *Isopyrum thalictroïdes*) u. a. m.

Das aus *Lycium barbarum* dargestellte Lycin ist als identisch mit Betaïn (Oxyneurin s. S. 46) erkannt worden. — Die im Fliegenschwamm enthaltenen Basen[8]), das Muscarin, $C_5H_{13}NO_3$, und das Amanitin, $C_5H_{15}NO_2$, letzteres mit Cholin [S. 45] isomer, stehen jedenfalls dem Betaïn sehr nahe.

---

[1]) Büchner, Jahresber. d. Chem. 1861, 767. Preyer, Zeitschr. Chem. 8, 381. [2]) Reichardt, Jahresber. d. Chem. 1863, 457, und Journ. pr. Chem. 104, 301. [3]) Jahresber. d. Chem. 1867, 528. [4]) Naschold, daselbst 1869, 734. [5]) Flückiger, daselbst 1869, 738; 1870, 820. [6]) Daselbst, 1864, 450. [7]) Lefort, daselbst 1869, 740 und Glenard, Compt. rend. 81, 100. [8]) Schmiedeberg u. Harnack, Chem. Centralbl. 1875, 629.

Digitized by Google

Organische Phosphorverbindungen.

Die organischen Abkömmlinge des Phosphors, d. h. Verbindungen, in welchen der Phosphor unmittelbar mit dem Kohlenstoff im Zusammenhange steht, können mit Ausnahme der phosphenyligen Säure, welche als Derivat der phosphorigen Säure anzusehen ist, sämmtlich von dem Phosphorwasserstoff, PH_3, und der dreibasischen Phosphorsäure, $PO\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$, abgeleitet werden.

Derivate des Phosphorwasserstoffs.

Der Phosphorwasserstoff, welcher, dem Ammoniak ganz unähnlich, sehr schwach basische Eigenschaften zeigt und sich nur mit Jod- und Bromwasserstoff zu höchst unbeständigen Salzen vereinigt, erlangt durch den Eintritt von Kohlenwasserstoffradicalen einen stark basischen Charakter. Die dabei gebildeten Verbindungen sind die sogenannten Phosphine, welche genau den Derivaten des Ammoniaks, den Aminen, entsprechen. Je nachdem eins, zwei oder drei Atome Wasserstoff substituirt werden, entstehen auch hier primäre, secundäre und tertiäre Basen, von denen letztere durch nochmalige Aufnahme von Halogenderivaten der Alkoholradicale Salze von Phosphoniumbasen bilden, welche durch Silberoxyd in die entsprechenden Oxydhydrate übergeführt werden können. Die folgende Zusammenstellung zeigt die Analogie zwischen diesen Phosphorbasen und den Stickstoffverbindungen.

$\underbrace{NH_3}$ Ammoniak	$\underbrace{PH_3}$ Phosphorwasserstoff
$\underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N}$ Methylamin	$\underbrace{\left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}P}$ Methylphosphin

Digitized by Google

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}N \qquad\qquad \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}P$$

Dimethylamin — Dimethylphosphin

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}N \qquad\qquad \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}P$$

Trimethylamin — Trimethylphosphin

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}NJ \qquad\qquad \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}PJ$$

Tetramethylammoniumjodid — Tetramethylphosphoniumjodid

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}NOH \qquad\qquad \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}POH$$

Tetramethylammonium-oxydhydrat — Tetramethylphosphonium-oxydhydrat.

Am besten untersucht sind die Phosphine der Alkoholradicale $C_n H_{2n+1}$, deren primäre und secundäre Glieder zuerst von A. W. Hofmann dargestellt wurden, und zwar durch Erhitzen der Jodide von Alkoholradicalen und Jodphosphonium auf 150° bei Gegenwart von Zinkoxyd, wobei ein Gemenge der primären und secundären Basen in Verbindung mit Jodwasserstoff und Jodzink entsteht, z. B.:

$$2\,PH_4J + 2\,CH_3J + ZnO = 2\,PCH_3H_3J + ZnJ_2 + H_2O$$

$$PH_4J + 2\,CH_3J + ZnO = P(CH_3)_2H_2J + ZnJ_2 + H_2O.$$

Durch Behandlung dieses Productes mit Wasser wird nur das Salz der primären Base unter Entbindung des Monophosphins zersetzt:

$$PH_3CH_3J + H_2O = PCH_3H_2 + JH + H_2O,$$

während aus dem unzersetzt gebliebenem Salz durch Kochen mit Natronlauge die freie secundäre Base erhalten wird:

$$P(CH_3)_2H_2J + KOH = P(CH_3)_2H + JK + H_2O.$$

Die tertiären Phosphine gehören zu den am frühesten bekannten organischen Phosphorderivaten; das Trimethylphosphin wurde bereits im Jahre 1846 von Cahours durch Einwirkung von Jodmethyl auf Phosphorcalcium dargestellt, und zwar neben verschiedenen anderen Phosphorderivaten, unter denen sich auch der selbstentzündliche, dem Kakodyl entsprechende Dimethylphosphor, $P_2(CH_3)_4$, befand. A. W. Hofmann und A. Cahours, welche im Jahre 1855 die Arbeiten von Thénard wieder aufnahmen, erhielten durch Einwirkung von Jodmethyl auf Phosphor-

Digitized by Google

natrium ebenfalls Trimethylphosphin, Dimethylphosphor nebst Tetramethylphosphoniumjodid, und fanden zugleich eine Methode zur leichteren Darstellung der tertiären Phosphine auf, welche auf der Behandlung der Zinkverbindungen der Alkoholradicale mit Dreifach-Chlorphosphor beruht:

$$2\,PCl_3 + 3\,(CH_3)_2Zn = 2\,P(CH_3)_3 + 3\,ZnCl_2.$$

Die tertiären Phosphine entstehen ausserdem allgemein durch Einwirkung von Alkoholjodiden auf Phosphorwasserstoff und durch Erhitzen der Alkohole oder ihrer Jodverbindungen mit Jodphosphonium, wobei zugleich Phosphoniumbasen gebildet werden, wie folgende Gleichungen zeigen:

I.

$$PH_3 + 3\,CH_3J = P(CH_3)_3JH + 2\,HJ.$$
$$P(CH_3)_3 + CH_3J = P(CH_3)_4J.$$

II.

$$PH_4J + 3\,(CH_3J) = P(CH_3)_3JH + 3\,HJ.$$

Von den Phosphinen mit aromatischen Radicalen existiren nur sehr wenige. Mit Ausnahme des Mono- und Dibenzylphosphins, welche analog den Phosphinen der Fettsäurereihe durch Erhitzen von Benzylchlorid, Jodphosphonium und Zinkoxyd gebildet werden, ist nur das Phenylphosphin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}P$, bekannt. Dasselbe kann nicht direct dargestellt werden, sondern ist nur aus dem entsprechenden Phosphenyljodür, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\J_2\end{matrix}\right\}P$, durch nascirenden Wasserstoff erhalten worden:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\J_2\end{matrix}\right\}P + 4\,H = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}P + 2\,JH.$$

Ausser den Monophosphinen sind auch Di- und Triphosphoniumverbindungen und solche Basen, welche Phosphor und Stickstoff zugleich enthalten, bekannt.

Phosphorverbindungen, welche den so zahlreich existirenden Amiden entsprechen, und welche man Phosphide nennen könnte, sind sehr wenig untersucht; ausser einigen phosphorhaltigen Harnstoffabkömmlingen sind nur die Phosphide der Mono- und Trichloressigsäure dargestellt worden.

Digitized by Google

Monophosphine und Phosphoniumverbindungen.

Methylphosphin.

Zusammensetzung: $CH_5P = \left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\} P$.

Eigenschaften. Das Methylphosphin [1]) ist ein farbloses, durchsichtiges Gas von furchtbarem Geruch. Es lässt sich durch Abkühlung und Druck zu einer farblosen, auf Wasser schwimmenden Flüssigkeit verdichten, welche unter einem Druck von 0,7585 m bei — 14° siedet. Das Volumgewicht wurde zu 24,35 (berechnet 24) gefunden. Die Base ist in Wasser so gut wie unlöslich; ist das Wasser lufthaltig, so verschwindet ein kleiner Theil durch Bildung von löslichen Oxydationsproducten. In Alkohol ist sie schon bei mittlerer Temperatur ziemlich löslich; bei 0° absorbirt 1 Vol. Alkohol von 95 Proc. 20 Vol. derselben. Aether löst bei gewöhnlicher Temperatur nur geringe Mengen; bei 0° lösen sich jedoch 70 Vol. Methylphosphingas in 1 Vol. Aether auf.

Das Methylphosphin kann in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt werden, oder man leitet das Gas in concentrirte Jodwasserstoffsäure, oder auch in stark abgekühlten Aether und hebt es in dieser Form auf.

Darstellung. Durch Einwirkung von Jodphosphonium auf Jodmethyl bei Gegenwart von Zinkoxyd entsteht ein Gemenge von Doppelsalzen des Zinkjodids mit jodwasserstoffsaurem Monomethylphosphin und Dimethylphosphin, wie bereits in der Einleitung hervorgehoben wurde. Wird dieses Salzgemenge mit Wasser behandelt, so zersetzt sich nur das jodwasserstoffsaure Monomethylphosphin-Jodzink, unter Bildung der freien Base, während das andere Salz unzersetzt bleibt.

Zur Darstellung dieser Salze wird ein Gemenge von 2 Mol. Jodphosphonium, 2 Mol. Jodmethyl und 1 Mol. Zinkoxyd (Zinkweiss des Handels) im geschlossenen Glasrohr erhitzt. Man bringt zunächst das Jodphosphonium in die Digestionsröhre, schichtet das Zinkoxyd so fest darüber, dass das zuletzt zugegebene Jodmethyl, welches bei Gegenwart von Zinkoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur heftig auf Jodphosphonium einwirkt, nur langsam durchsickern kann, und gewinnt so hinreichende Zeit, die Röhre zuzuschmelzen. Die Röhre, welche bei 100 bis 150 cbcm Inhalt höchstens 70 bis 80 g enthalten darf, wird zur innigen Mischung der Substanzen tüchtig geschüttelt und 6 bis 8 Stunden auf 100° erhitzt [2]).

Von dem festen, krystallinischen Reactionsproduct, welches mit einem umgebogenen Drahte aus der Röhre gezogen werden kann, giebt man un-

---

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 4, 605. [2]) A. W. Hofmann, daselbst 6, 293.

Digitized by Google

gefähr 500 g in einen Ballon, welcher folgendermaassen eingerichtet ist. Der dreifach durchbohrte Kork desselben trägt in der mittleren Oeffnung ein Tropfrohr mit Hahn und Kugelaufsatz. Durch die zweite Oeffnung tritt ein Strom von trocknem Wasserstoff ein, mittelst der dritten steht der Ballon in Verbindung zunächst mit einer leeren Flasche zur Aufnahme überdestillirenden Wassers, dann mit einer Kalk enthaltenden Trockenröhre, endlich mit einer Spirale, welche durch Eis und Chlorcalcium auf — 25° abgekühlt ist, und deren unteres Ende in den Tubulus eines Kolbens einmündet, welcher in eine ähnliche Kältemischung taucht. Die Röhre des Siedekolbens ist andererseits mit einem Cylinder verbunden, welcher eine Quecksilbersäule von 6 cm Höhe enthält, dann folgt noch eine leere Flasche und endlich eine Flasche mit concentrirter Jodwasserstoffsäure. Nachdem der ganze Apparat mit Wasserstoffgas gefüllt ist, lässt man aus dem Tropfrohr Wasser zu dem Reactionsproduct fliessen, worauf zuerst etwas Phosphorwasserstoff entweicht, dann aber reines Methylphosphin sich entwickelt, welches in dem Kolben verdichtet wird. Sobald neu zufliessendes Wasser kein Gas mehr entwickelt, erhitzt man, zur Austreibung der letzten Spuren des Methylphosphins, bis zur vollständigen Lösung der Krystallmasse. Die in dem Kolben zurückbleibende Masse ist das Doppelsalz von jodwasserstoffsaurem Dimethylphosphin mit Jodzink, welches zur Darstellung von Dimethylphosphin dient.

Das Methylphosphin [1]) bildet sich ebenfalls beim Erhitzen von Jodphosphonium, Zinkoxyd und Chloroform, indem letzteres zuerst zu Chlormethyl reducirt wird.

Umwandlungen. Das Methylphosphin bildet an der Luft weisse Nebel, dadurch dass unter dem Einflusse des Sauerstoffs Oxydationsproducte entstehen. Bei gelinder Erwärmung entzündet es sich an der Luft; ein Glasstab, welcher bis zur kaum sichtbaren Rothgluth erhitzt ist, reicht zur Entzündung hin. In Berührung mit Chlor, Brom und Salpetersäure verbrennt es mit lebhafter Flamme; durch letzteres Oxydationsmittel entsteht Methylphosphinsäure. Mit Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlensäureäther entstehen noch nicht untersuchte Verbindungen. Mit Säuren bildet das Methylphosphin Salze, welche sämmtlich durch Wasser zersetzt werden und welche Pflanzenfarben bleichen.

Das salzsaure Salz, $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} PCl$, setzt sich beim Zusammenleiten von trocknem Salzsäuregas und Methylphosphin in schönen, wohl ausgebildeten vierseitigen Blättchen ab, welche selbst mit den Aetherdämpfen flüchtig sind. Beim Einleiten von Methylphosphin in Salzsäure wird das Gas absorbirt, aber es scheiden sich keine Krystalle ab. Die Lösung des salzsauren Salzes in concentrirter Chlorwasserstoffsäure giebt mit Platinchlorid ein schön krystallisirendes, orangerothes Doppelsalz.

---

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 6, 302.

Digitized by Google

Das jodwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix}CH_3\\H_3\end{matrix}\right\}PJ$, scheidet sich beim Einleiten von Methylphosphin in möglichst concentrirte Jodwasserstoffsäure in massigen Krystallen aus; es wird ebenfalls durch Zusatz von Aether zu einer Lösung des Gases in weniger concentrirter Jodwasserstoffsäure in irisirenden Blättchen abgeschieden. Das Salz lässt sich durch Waschen mit Aether, Pressen und Sublimation in einem trocknen Wasserstoffstrom leicht rein gewinnen. Das schwefligsaure Salz ist eine weisse krystallinische Masse.

Dimethylphosphin, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}P$.

Das Dimethylphosphin [1]) ist eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit, welche bei 25° siedet. Es ist leichter als Wasser und in demselben unlöslich. Mit Luft in Berührung gebracht, entzündet es sich augenblicklich und verbrennt mit leuchtender Flamme.

Zu seiner Darstellung wird die Doppelverbindung von jodwasserstoffsaurem Dimethylphosphin mit Jodzink, deren Gewinnung bereits beschrieben wurde, mit Natronlauge zersetzt. Man benutzt hierzu den bei dem Methylphosphin beschriebenen Apparat, dessen Condensationsvorrichtung jedoch, da das Dimethylphosphin bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, nicht mit einer Kältemischung, sondern mit Eiswasser abzukühlen ist. Die Base scheidet sich beim Einfliessen der Natronlauge als leichtere Schicht auf der Flüssigkeit, in welcher das gefällte Zinkoxyd suspendirt ist, ab, sobald die Flüssigkeit die Temperatur des siedenden Wassers angenommen hat, ist alles Dimethylphosphin übergegangen.

Wegen ausserordentlich leichter Oxydirbarkeit wird das Arbeiten mit dem Dimethylphosphin sehr erschwert; enthält die Wasserstoffatmosphäre, in welcher es dargestellt war, nur noch Spuren von Luft, so entstehen weisse Nebel, und nicht selten erfolgen, auch bei der grössten Sorgfalt, heftige und nicht ungefährliche Explosionen.

Das Dimethylphosphin verbindet sich mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff zu Verbindungen, welche noch nicht näher untersucht sind. Durch Salpetersäure wird es in Dimethylphosphinsäure übergeführt. Die Salze sind sämmtlich sehr leicht löslich; die Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Platinchlorid ein gut krystallisirendes Doppelsalz.

Trimethylphosphin, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}P$.

Das Trimethylphosphin ist eine farblose, durchsichtige, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von widrigem Ge-

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 4, 605.

Digitized by Google

ruch. Es schwimmt auf Wasser, in welchem es unlöslich ist, siedet bei 40 bis 42°, raucht an der Luft und entzündet sich leicht.

Die Base entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl [1]) auf Phosphornatrium und zwar neben Phosphordimethyl, $P_2(CH_3)_4$, und Tetramethylphosphoniumjodid, $P(CH_3)_4J$; durch Einwirkung von Jodmethyl auf Phosphorzink [2]) und Phosphorwasserstoff [3]), in letzterem Falle ebenfalls neben Tetramethylphosphoniumjodid; durch Erhitzen von 1 Thl. Schwefelkohlenstoff [4]) mit 3 Thln. Jodphosphonium auf 140° neben Schwefelwasserstoff und einem, Schwefel, Jod und Phosphor enthaltenden Product, endlich durch Einwirkung von Zinkmethyl [5]) auf Dreifach-Chlorphosphor und von Jodphosphonium [6]) auf Methylalkohol. Letztere beiden Reactionen, welche ausschliesslich zur Darstellung der Base dienen, werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$3\,Zn(CH_3)_2 + 2\,PCl_3 = 2\,P(CH_3)_3 . 3\,ZnCl_2.$$

$$3\,(CH_3OH) + H_4PJ = P(CH_3)_3HJ + 3\,H_2O.$$

Um das Trimethylphosphin aus Zinkmethyl und Dreifach-Chlorphosphor darzustellen, benutzt man das beim Triäthylphosphin beschriebene Verfahren (S. 691), indem man nur Sorge trägt, mit Eis, statt mit Wasser zu kühlen. Zur Darstellung der Base aus Jodphosphonium und Methylalkohol lässt man 5 Mol. Methylalkohol auf 2 Mol. Jodphosphonium einwirken. Es entsteht bei Anwendung dieser Verhältnisse nur die tertiäre Base, allerdings neben viel Phosphorwasserstoff, welcher von secundären Zersetzungen herrührt, während die Bildung von Tetramethylphosphoniumjodid vollständig ausgeschlossen bleibt. Man bringt das Jodphosphonium, etwa 10 g, in ein starkes Glasrohr, in letzteres ein enges Glasrohr mit der entsprechenden Menge Methylalkohol, schmilzt das erste Rohr zu und erhitzt in horizontaler Lage mehrere Stunden auf 180°. Das Reactionsproduct wird mit Natronlauge zersetzt und die Base durch Destillation im Wasserstoffstrom gereinigt.

Mit Sauerstoff, Schwefel, Selen, Chlor, Brom und Jod liefert das Trimethylphosphin wohlcharakterisirte Verbindungen. Die Schwefelverbindung krystallisirt aus concentrirter wässeriger Lösung in dicken, wohl ausgebildeten Prismen, welche bei 115° schmelzen. Die Selenverbindung, ebenfalls sehr schön krystallisirend, schmilzt bei 84°. Mit Schwefelkohlenstoff vereinigt sich das Trimethylphosphin zu einer schön krystallisirenden rothen Verbindung $(CH_3)_3P . CS_2$, welche sehr leicht in Trimethylphosphinsulfid übergeht.

---

[1]) P. Thénard, Compt. rend. 25, 892. A. Cahours u. A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 104, 1. [2]) A. Cahours, Compt. rend. 49, 87. Jahresber. d. Chem. 1859, 430. [3]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 4, 372. Drechsel u. Finkelstein, ibid. 4, 351. [4]) Drechsel, Journ. pr. Chem. 10, 180. [5]) A. Cahours und A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 104, 29. [6]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 4, 205, 372.

Digitized by Google

Phosphoniumverbindungen des Trimethylphosphins.

Tetramethylphosphoniumjodür [1]), $(CH_3)_4 . PJ$, durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine ätherische Lösung von Trimethylphosphin, oder von Methylalkohol auf Jodphosphonium dargestellt, wird aus heissem Alkohol in schönen Krystallen erhalten, welche den Silberglanz des sublimirten Naphtalins zeigen und sich an der Luft langsam röthen. Die Lösung giebt mit Silberoxyd eine stark kaustische Lösung des Tetramethylphosphoniumoxydhydrats. Das salzsaure Platindoppelsalz, $[(CH_3)_4 PCl)]_2 . PtCl_4$, und das Golddoppelsalz, $[(CH_3)_4 PCl]_2 AuCl_3$, krystallisiren beide sehr schön, das erste in Octaëdern, das zweite in goldglänzenden Nadeln. Wird die Lösung des Tetramethylphosphoniumoxydhydrats der Destillation unterworfen, so entweicht zunächst Wasser, und die Base zerfällt dann in Trimethylphosphinoxyd und Sumpfgas:

$$(CH_3)_4 POH = (CH_3)_3 PO + CH_4.$$

Trimethyläthylphosphoniumjodür, $\left.\begin{matrix}(CH_3)_3\\ C_2H_5\end{matrix}\right\} PJ$, analog der Methylverbindung dargestellt, setzt sich aus siedendem Alkohol in schönen Krystallen ab. Das salzsaure Platindoppelsalz,

$$\left(\left.\begin{matrix}(CH_3)_3\\ C_2H_5\end{matrix}\right\} PCl\right)_2 . PtCl_4,$$

krystallisirt in grossen, wohl ausgebildeten Octaëdern.

Trimethylamylphosphoniumjodür, $\left.\begin{matrix}(CH_3)_3\\ C_5H_{11}\end{matrix}\right\} PJ$, bildet sich langsam beim Zusammenbringen der ätherischen Lösungen der beiden Componenten; es ist ausserordentlich löslich in Wasser und wird nur schwer aus absolutem Alkohol in Nadeln erhalten. Das salzsaure Platindoppelsalz, $\left(\left.\begin{matrix}(CH_3)_3\\ C_5H_{11}\end{matrix}\right\} PCl\right)_2 . PtCl_4$, krystallisirt in prachtvollen, tief orangegelben, sphärisch gruppirten Nadeln.

Aethylphosphin.

Zusammensetzung: $C_2H_7P = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H_2\end{matrix}\right\} P.$

Das Aethylphosphin [2]) ist eine leicht bewegliche, farblos durchsichtige Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen. Es siedet bei 25°.

---

[1]) A. Cahours u. A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 104, 31. A. W. Hofmann, Berl. Chem. Ges. 4, 205, 372. [2]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 4, 430.

Digitized by Google

Sein Geruch erinnert an den der Formonitrile, auch erregt der Dampf einen bitteren Geschmack auf der Zunge und in der Tiefe des Schlundes. Es ist leichter als Wasser und unlöslich in demselben. Der Dampf bleicht stark wie Chlor. Das Aethylphosphin wird analog der Methylverbindung durch Erhitzen von 1 Mol. Zinkoxyd, 2 Mol. Jodphosphonium und 2 Mol. Jodäthyl dargestellt; die entstehenden Doppelsalze des jodwasserstoffsauren Mono- und Diäthylphosphins mit Jodzink verhalten sich genau so, wie bei den Methylverbindungen angegeben, und werden mit Hülfe desselben Apparats in die freien Basen übergeführt. Durch Erhitzen von Bromäthylen [1]), Jodphosphonium und Zinkoxyd wird ebenfalls, unter vorhergehender Reduction des Bromäthylens zu Bromäthyl, Aethylphosphin gebildet.

Mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff vereinigt sich die Base zu flüssigen Verbindungen. In Berührung mit Chlor, Brom und rauchender Salpetersäure tritt Entzündung ein; letztere Säure bildet Aethylphosphinsäure. Mit concentrirter Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure verbindet sich das Aethylphosphin zu Salzen. Die Lösung des salzsauren Salzes liefert mit Platinchlorid ein in carmoisinrothen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, welches frisch bereitet der Chromsäure ähnlich ist. Das jodwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_3\end{matrix}\right\}PJ$, bildet weisse, vierseitige Tafeln, welche im Wasserstoffstrom schon bei 100° sublimiren. Die Krystalle sind an trockner Luft unveränderlich; in Wasser unter vollständiger, in Alkohol unter theilweiser Zersetzung löslich, in Aether unlöslich. Das Salz löst sich ebenfalls, wenn auch wenig, in concentrirter Jodwasserstoffsäure ohne Zersetzung auf.

Diäthylphosphin, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}P$.

Das Diäthylphosphin [2]), dessen Darstellung bereits angeführt wurde, ist eine durchsichtige, vollkommen neutrale, stark lichtbrechende Flüssigkeit von penetrantem und haftendem Geruch, welcher jedoch durchaus von dem der Monoverbindung verschieden ist. Es siedet bei 85°, ist leichter als Wasser und unlöslich in demselben. Aus der Luft zieht die Base heftig Sauerstoff an, sodass beim Oeffnen eines Diäthylphosphin enthaltenden Gefässes Entzündung eintreten kann. Durch Einwirkung von Salpetersäure entsteht Diäthylphosphinsäure. Mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff bildet sie flüssige Verbindungen. Die Salze, welche durch Wasser nicht zersetzt werden, sind mit Ausnahme des jodwasserstoffsauren Salzes schwierig krystallisirt zu erhalten. Das salzsaure Platindoppelsalz krystallisirt in grossen orangegelben, leicht zersetzlichen Prismen.

---

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 6, 201. [2]) Derselbe, daselbst 4. 430.

Digitized by Google

$$\text{Triäthylphosphin, } \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} P.$$

Die Base ist eine farblose, durchsichtige, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche das Licht stark bricht. Sie siedet bei 127,5° (bei 0,744 m Druck), und muss im Wasserstoffstrom destillirt werden, da sie mit der grössten Leichtigkeit Sauerstoff anzieht. Das specifische Gewicht ist = 0,812 bei 15,5°. Sie ist unlöslich in Wasser; löslich in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Der Geruch des Triäthylphosphins ist durchdringend, fast betäubend, jedoch nicht widerwärtig; im verdünnten Zustande hat er die grösste Aehnlichkeit mit dem Geruch der Hyacinthe. Das Triäthylphosphin entsteht durch Einwirkung von Jodäthyl auf Phosphornatrium [1]), auf Phosphorzink [2]) und auf Phosphorwasserstoff [3]), durch Erhitzen von Zink, Dreifach-Chlorphosphor oder Phosphor mit Jodäthyl auf 150 bis 160°, durch Behandlung von Alkohol [4]) mit Jodphosphonium und durch Einwirkung von Zinkäthyl [5]) auf Dreifach-Chlorphosphor. Zur Darstellung aus Alkohol und Jodphosphonium wird 1 Thl. Alkohol mit 1,5 Thln. Jodphosphonium in der bei der Methylverbindung angegebenen Weise erhitzt, und die Base auf ganz analoge Weise aus dem Reactionsproduct abgeschieden. Die Darstellung aus Zinkäthyl und Dreifach-Chlorphosphor geschieht auf folgende Weise.

Eine tubulirte Retorte mündet in eine Vorlage, die ihrerseits mit einem weiten Glasrohr verbunden ist, welches, in einem Winkel von etwa 70° gebogen, sich wie eine zweite Vorlage verhält. Diese Röhre, deren Ende mit einer dünnen Schicht von Dreifach-Chlorphosphor gesperrt ist, steht mit einem grossen Gefäss in Verbindung, welches durch einen geeigneten Apparat mit trockner Kohlensäure gespeist wird, und ausserdem noch eine dritte Oeffnung enthält, in welche eine Glasröhre eingelassen ist. Sobald durch Kohlensäure sämmtliche Luft aus dem ganzen Apparat verdrängt ist, öffnet man das bis dahin verschlossene Glasrohr im Kohlensäurereservoir, um der fortentwickelnden Kohlensäure einen Ausweg aus dem Apparat zu verschaffen, füllt durch den Tubulus der Retorte eine ätherische Lösung von Zinkäthyl ($^1/_3$ des Retorteninhaltes) in dieselbe ein, und verschliesst den Tubulus mit einem Tropfapparat, welcher Dreifach-Chlorphosphor enthält. Man lässt nun langsam den Chlorphosphor in die Retorte fliessen, wobei eine so starke Erwärmung stattfindet, dass Vorlage und Retorte mit Wasser gekühlt werden müssen. Ein Theil des Products geht in die Vorlage über und was bei

---

[1]) Berlé, Journ. pr. Chem. 66, 73. [2]) A. Cahours, Compt. rend. 49, 87. [3]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 4, 372. Drechsel u. Finkelstein, ibid. 4, 352. [4]) A. W. Hofmann, ibid. 4, 205, 372. [5]) A. Cahours u. A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 104, 1. A. W. Hofmann, ibid. Suppl. I, 1.

Digitized by Google

sehr heftiger Reaction nicht zurückgehalten werden kann, wird in dem Knierohr vollständig absorbirt. Sobald ein Nachlassen der Wärmeentwickelung das Ende der Reaction anzeigt, wird der Inhalt des Knierohrs und der Vorlage mit dem in der Retorte befindlichen Product vereinigt, und die obere Flüssigkeitsschicht, ein Gemisch von Aether und überschüssigem Dreifach-Chlorphosphor, von der unteren zähen Masse, welche beim Erkalten meistens erstarrt, abgegossen. Das zähe Product, eine Verbindung der Base mit Chlorzink, wird mit Wasser gemischt, die Retorte mit Wasserstoff gefüllt, die wässerige Mischung durch langsam einfliessende Kalilauge zersetzt, und in einem langsamen Strom von Wasserstoffgas unter guter Abkühlung destillirt. Das Triäthylphosphin, welches mit den Wasserdämpfen übergeht, wird abgehoben, längere Zeit mit festem Aetzkali zusammengestellt und im Wasserstoffstrom rectificirt.

Das Triäthylphosphin oxydirt sich sehr leicht schon an der Luft; bringt man dasselbe mit Sauerstoff zusammen, so entstehen weisse Dämpfe, und häufig tritt Entzündung ein. Wird ein mit Triäthylphosphin getränkter Papierstreifen in eine mit Sauerstoff gefüllte Röhre getaucht und diese in warmes Wasser gestellt, so erfolgt nach einigen Augenblicken eine heftige Explosion. Mit Chlor, Brom, Jod vereinigt sich die Base direct, häufig unter Entzündung. In einen mit Chlorgas gefüllten Ballon gegossen, entzündet sich jeder Tropfen unter Abscheidung von Kohle und Entwickelung von Dreifach-Chlorphosphor und Chlorwasserstoffsäure. Mit Cyangas erstarrt die Base zu einem zähen Harz. Mit Schwefel, Phenylsenföl, entstehen ebenfalls Verbindungen, welche später beschrieben sind.

Mit Schwefelkohlenstoff[1]) vereinigt sich das Triäthylphosphin zu der Verbindung $(C_2H_5)_3P \, . \, CS_2$, deren Bildung so leicht erfolgt, dass man sich des Schwefelkohlenstoffs als Reagenz auf Triäthylphosphin (auch auf Trimethylphosphin) bedienen kann. Beim Verdunsten einer ätherischen Lösung, welche sich in einem hohen Cylinder befindet, schiesst die Substanz in grossen, tief rothen, monoklinen Krystallen an. In Berührung mit Wasser zerfällt die Schwefelkohlenstoffverbindung in Triäthylphosphinsulfid, Triäthylphosphinoxyd, Methyltriäthylphosphoniumoxydhydrat und Schwefelkohlenstoff nach folgender Gleichung:

$$4(C_2H_5)_3P \, . \, CS_2 + 2H_2O = 2(C_2H_5)_3PS + (C_2H_5)_3PO + \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\ CH_3\end{matrix}\right\} POH + 3CS_2.$$

Der Schwefelkohlenstoff kann bei der Reaction ganz oder theilweise in Schwefelwasserstoff und Kohlensäure übergehen, so dass ausser den eben genannten Producten geringe Mengen eines in gelben

[1]) A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. I, 26. Jahresber. d. Chem. 1861, 489.

Digitized by Google

Krystallen sich abscheidenden Körpers, $C_8H_{17}PS_3$, welcher auch durch directe Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Schwefelkohlenstoffverbindung zu erhalten ist, gebildet werden.

Das Triäthylphosphin zeigt keine alkalische Reaction; mit Säuren verbindet es sich langsam, jedoch unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, welche sich bei Anwendung von concentrirten Säuren bis zur Entzündung steigern kann. Mit den Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms, Jods, mit Schwefelsäure und Salpetersäure liefert es nur schwierig krystallisirbare Salze. Das salzsaure Salz giebt mit Platinchlorid ein leicht zersetzliches, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Aether unlösliches Doppelsalz, $[(C_2H_5)_3PHCl)]_2 . PtCl_4$.

Phosphoniumverbindungen des Triäthylphosphins.

Teträthylphosphoniumoxyhydrat [1]), $(C_2H_5)_4POH$.

Die Lösung dieser Base, welche durch Behandlung von Teträthylphosphoniumjodür mit Silberoxyd entsteht, trocknet über Schwefelsäure zu einer krystallinischen, äusserst zerfliesslichen Masse ein, wobei sich gewöhnlich etwas gelöst gewesenes Silberoxyd abscheidet. Durch Auflösen der eingetrockneten Masse in Wasser wird eine silberfreie Lösung erhalten, welche begierig Kohlensäure anzieht; diese Lösung zeigt gegenüber Metallsalzen sämmtliche Reactionen der Kalilauge, nur lösen sich die Niederschläge, wie Thonerde und Zinkoxydhydrat, nicht mit derselben Leichtigkeit auf. Wird die Lösung der Destillation unterworfen, so entweicht zunächst Wasser, später unter plötzlichem Aufbrausen Aethylwasserstoff und bei 246° destillirt Triäthylphosphinoxyd über:

$$(C_2H_5)_4POH = (C_2H_5)_3PO + C_2H_6.$$

Mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure bildet das Hydrat sehr zerfliessliche Salze. Das chlorwasserstoffsaure Salz giebt mit Platinchlorid und Goldchlorid krystallinische Doppelsalze, $[(C_2H_5)_4PCl]_2 . PtCl_4$ und $[(C_2H_5)_4PCl]_2 AuCl_3$.

Teträthylphosphoniumjodür, $(C_2H_5)_4PJ$, eine weisse krystallinische Substanz, wird durch Behandlung einer ätherischen Lösung von Triäthylphosphin mit Jodäthyl oder durch Erhitzen von Jodphosphonium mit Alkohol dargestellt. In letzterem Falle entsteht es neben jodwasserstoffsaurem Triäthylphosphin, von welchem es durch Behandlung mit Kalilauge und Destillation der Masse getrennt werden kann. Das Jodür ist in Wasser sehr löslich, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether. Letzterer fällt die alkoholische Lösung, während Kalilauge das Salz aus der wässerigen Lösung abscheidet.

---

[1]) A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. **104**, 15.

Digitized by Google

Triäthylmethylphosphoniumjodür, $(C_2H_5)_3PCH_3J$, gleicht der Teträthylverbindung. Das salzsaure Platindoppelsalz,

$$\left(\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\CH_3\end{matrix}\right\} PCl\Big)_2 . PtCl_4,$$

krystallisirt in Octaëdern.

Triäthylamylphosphoniumjodür, $(C_2H_5)_3PC_5H_{11}J$, setzt sich aus einer ätherischen Lösung von Jodamyl und Triäthylphosphin in schönen Krystallen ab, welche durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt werden. Durch Behandlung mit Silberoxyd entsteht das Hydrat, welches mit Salzsäure und Platinchlorid ein schön krystallisirendes Doppelsalz liefert.

Triäthylbromäthylphosphoniumoxydhydrat [1], $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\C_2H_4Br\end{matrix}\right\} POH$, kann nicht dargestellt werden; es sind jedoch verschiedene Salze desselben bekannt.

Triäthylbromäthylphosphoniumbromür, $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\C_2H_4Br\end{matrix}\right\} PBr$, bildet sich, neben dem später beschriebenen Aethylenhexäthylphosphoniumdibromid, bei der Einwirkung von Bromäthylen auf Triäthylphosphin, wie folgende Gleichungen zeigen:

$$C_2H_4Br_2 + (C_2H_5)_3P = \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\C_2H_4Br\end{matrix}\right\} PBr.$$

$$C_2H_4Br_2 + 2(C_2H_5)_3P = \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\(C_2H_5)_3\\(C_2H_4)''\end{matrix}\right\} P_2Br_2.$$

Zur Darstellung jenes Bromürs wird das Triäthylphosphin mit dem doppelten Volumen Aether verdünnt, die ätherische Lösung in einem Kohlensäure enthaltenden Ballon mit überschüssigem Bromäthylen gemischt und im Wasserbade am umgekehrten Kühler erwärmt. Sobald die Beendigung der Einwirkung, welche daran erkannt wird, dass sich in der Mischung durch Schwefelkohlenstoff keine freie Phosphorbase mehr nachweisen lässt, eingetreten ist, werden die Bromide auf ein Filter gebracht und mit Aether, in welchem sie ganz unlöslich sind, gewaschen. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem, absolutem Alkohol wird das Triäthylbromäthylphosphoniumbromür, welches darin schwerer löslich ist als das Dibromid, in reinem Zustande erhalten. Die Bildung des Dibromids lässt sich dadurch fast vollständig vermeiden, dass man das Bromäthylen in einem ausserordentlich grossen Ueberschuss und bei gewöhnlicher Temperatur auf Triäthylphosphin einwirken lässt.

Das Triäthylbromäthylphosphinbromür krystallisirt aus Alkohol, welcher am besten mit Aether versetzt wird, beim Stehen häufig in wohl

---

[1] A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 1, 145.

Digitized by Google

ausgebildeten weissen Krystallen, Rhombendodekaëdern, welche bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden können und erst bei 235° unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure und unter fortschreitender Zersetzung schmelzen. Durch Digestion mit Chlorsilber wird das Bromür leicht in das Chlorür übergeführt, dessen warme wässerige Lösung, nach Zusatz von Platinchlorid, beim Erkalten zolllange Prismen des Platindoppelsalzes, $\left(\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\C_2H_4Br\end{matrix}\right\} PCl\right)_2 PtCl_4$, dem monoklinen System angehörend, absetzt. Das salzsaure Golddoppelsalz bildet hellgelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln. Durch Behandlung des Bromürs mit Silbersalzen werden Verbindungen des Triäthylbromäthylphosphoniums mit anderen Säuren erhalten, von denen das jodwasserstoffsaure Salz in kaltem Wasser schwerlösliche, perlglänzende Schuppen bildet.

Wird das Bromür mit Alkali gekocht, so bleibt es unverändert, erhitzt man seine Lösung jedoch mit Silberoxyd, so wird sämmtliches Brom eliminirt und die Flüssigkeit enthält eine neue Base, das Triäthyloxäthylphosphoniumoxydhydrat, dessen Entstehung durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\C_2H_4Br\end{matrix}\right\} PBr + H_2O + Ag_2O = \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\C_2H_4OH\end{matrix}\right\} POH + 2\,AgBr.$$

Triäthyloxäthylphosphoniumoxydhydrat, $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\C_2H_4OH\end{matrix}\right\} POH$.
Die kaustische Lösung dieses Körpers, welche ausser auf dem eben angegebenen Wege, auch durch Zersetzung des schwefelsauren Triäthylbromäthylphosphoniums mit Aetzbaryt erhalten wird, verdickt sich über Schwefelsäure zu einer syrupartigen, äusserst zerfliesslichen Masse, aus welcher die Base durch Kali in Oeltropfen abgeschieden wird. Bei ziemlich hoher Temperatur zerfällt die Base in Triäthylphosphinoxyd, Aethylen und Wasser:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\C_2H_4OH\end{matrix}\right\} POH = (C_2H_5)_3PO + C_2H_4 + H_2O.$$

Durch Behandlung mit Fünffach-Bromphosphor wird das Bromid regenerirt. Die Salze werden durch Sättigen der Base mit Säuren dargestellt. Das jodwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\C_2H_4OH\end{matrix}\right\} PJ$, bildet lange Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Das salzsaure und bromwasserstoffsaure Salz sind äusserst löslich und trocknen über Schwefelsäure zu einer undeutlichen Krystallmasse ein. Das salzsaure Platindoppelsalz, $\left(\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\C_2H_4OH\end{matrix}\right\} PCl\right)_2 . PtCl_4$, bildet kleine orangegelbe, in Wasser leicht lösliche Octaëder des regulären Systems. Das entsprechende Goldsalz bildet goldgelbe, in siedendem Wasser schwerlösliche Nadeln. Das überchlorsaure Salz krystallisirt in ziemlich schwerlöslichen Blättchen.

Digitized by Google

Triäthylchlormethylphosphoniumchlorür[1]), $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\CH_2Cl\end{matrix}\right\}PCl$, bildet eine schöne krystallinische Masse, welche durch Erhitzen von gleichen Molecülen Chlormethylen und Triäthylphosphin auf 100° entsteht. Das salzsaure Platindoppelsalz, $\left(\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\CH_2Cl\end{matrix}\right\}PCl\right)_2 . PtCl_4$, krystallisirt in Nadeln, welche in Wasser schwer löslich sind.

Triäthyljodmethylphosphoniumoxydhydrat[2]), $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\CH_2J\end{matrix}\right\}POH$. Bei der Einwirkung von Jodmethylen auf Triäthylphosphin, welche mit solcher Heftigkeit eintritt, dass die Substanzen mit Aether zu verdünnen sind, entsteht das Jodür obiger Base neben mehreren anderen Producten, von denen es durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol getrennt werden kann. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, oft zolllangen Nadeln und wird durch Silberoxyd in das Hydrat übergeführt, eine Umwandlung, welche bei der entsprechenden Bromäthylverbindung nicht realisirt werden kann. In Berührung mit Chlorsilber geht das Jodür in die Chlorverbindung über, welche mit Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz bildet. Die Mutterlauge vom Jodür enthält ausser Methyltriäthylphosphoniumjodür und Triäthylphosphinoxyd das Triäthyloxymethylphosphoniumjodür, $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\CH_2OH\end{matrix}\right\}PJ$, welches durch Silberoxyd in das entsprechende Hydrat übergeführt wird und ein octaëdrisches Platindoppelsalz bildet.

Salze des Triäthylvinylphosphoniums[3]). Wird das Triäthylbromäthylphosphoniumbromür bei Gegenwart von Alkohol oder Wasser längere Zeit mit essigsaurem Silber gekocht, so bildet sich essigsaures Triäthylvinylphosphonium, während gleichzeitig Bromsilber und freie Essigsäure entstehen:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\C_2H_4Br\end{matrix}\right\}PBr + 2\,CH_3CO_2Ag = 2\,AgBr + CH_3COOH$$
$$+ \left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}PCH_3CO_2.$$

Die vom Bromsilber abfiltrirte Lösung liefert bei hinreichender Concentration mit Platinchlorid ein octaëdrisches Platindoppelsalz:

$$\left(\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}PCl\right)_2 . PtCl_4.$$

Im Uebrigen gleichen die Salze der Vinylbase denen der Oxäthylbase. Das Jodür ist krystallinisch und ausserordentlich löslich, selbst in absolutem

---

1) A. W. Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1861, 487. 2) Derselbe, ibid. 1860, 341. 3) Derselbe, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 1, 173.

Digitized by Google

Alkohol. Die Vinylbase scheint sich auch beim Kochen der Oxäthylbase und bei der Einwirkung von Wärme auf das Bromür der Bromäthylbase zu bilden.

Isopropylphosphin.

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ H_2 \end{matrix}\right\} P = \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} C \\ H_2 \end{matrix}\right\} P.$

Dasselbe [1]) ist eine farblose, durchsichtige, das Licht stark brechende, höchst penetrant riechende Flüssigkeit, welche bei 41° siedet und bei der Temperatur eines heissen Sommertages selbstentzündlich ist. Es ist leichter als Wasser; in demselben ganz unlöslich. Von Alkohol, Aether und concentrirten Säuren wird die Base leicht gelöst; die Salze sind ebenfalls sehr löslich.

Zur Darstellung des Isopropylphosphins werden Isopropyljodid, Zinkoxyd und Jodphosphonium in den bei der Methyl- und Aethylverbindung angegebenen Verhältnissen mehrere Stunden auf 100° erhitzt, und aus dem Reactionsproduct das Mono- und Diisopropylphosphin in der dort angegebenen Weise in Freiheit gesetzt. Mit rauchender Salpetersäure entsteht Isopropylphosphinsäure.

Diisopropylphosphin, $\left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \\ H \end{matrix}\right\} P$, ist eine farblose durchsichtige Flüssigkeit von stärkstem Phosphingeruch, welche bei 118° siedet. Es ist leichter als Wasser, darin unlöslich, jedoch löslich in Alkohol, Aether und in Säuren, mit denen es sehr lösliche Salze bildet. Sein Oxydationsvermögen ist sehr bedeutend; ein Tropfen auf Fliesspapier gebracht entzündet sich direct, unter Bildung weisser Nebel. Mit rauchender Salpetersäure entsteht Diisopropylphosphinsäure.

Triisopropylphosphin, $\left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix}\right\} P$, wird durch Erhitzen der secundären Base mit Jodpropyl bei 120° gewonnen. Es ist eine stark riechende farblose Flüssigkeit, welche mit Schwefelkohlenstoff eine rothe, krystallisirte Verbindung bildet. Das jodwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix} (C_3H_7)_3 \\ H \end{matrix}\right\} PJ$, bildet schöne, in Wasser und Alkohol sehr lösliche, in Aether unlösliche Krystalle.

---

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 6, 292.

Methylisopropylphosphin, $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\CH_3\\H\end{matrix}\right\}P$, ist eine bei 78° bis 80° siedende, leicht oxydirbare Flüssigkeit. Zu seiner Darstellung erhitzt man gleiche Molecüle Isopropylphosphin und Jodmethyl einige Stunden im Wasserbade und zersetzt das jodwasserstoffsaure Salz durch Kali oder Natron.

Tetraïsopropylphosphoniumjodür, $(C_3H_7)_4PJ$, wird durch mehrstündige Digestion molecularer Gewichtsmengen von Triisopropylphosphin und Jodpropyl bei 100° erhalten; es krystallisirt aus Wasser in Würfeln und Octaëdern.

Isobutylphosphin.

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\H_2\end{matrix}\right\}P$.

Die Isobutylverbindungen [1]) des Phosphors werden ganz analog den Propylverbindungen mittelst Isobutyljodür dargestellt.

Das Isobutylphosphin ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 62° siedet.

Diisobutylphosphin, $\left.\begin{matrix}(C_4H_9)_2\\H\end{matrix}\right\}P$, ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche sich an der Luft entzündet. Der Siedepunkt liegt bei 153°.

Triisobutylphosphin, $(C_4H_9)P$, aus dem jodwasserstoffsauren Salz durch Natron abgeschieden, ist eine farblose bei 215° siedende Flüssigkeit.

Isopropylisobutylphosphin, $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\C_4H_9\\H\end{matrix}\right\}P$, wird aus dem jodwasserstoffsauren Salz, erhalten durch Erhitzen von Isopropylphosphin mit Isobutyljodür auf 130°, durch Natron abgeschieden; es bildet eine farblose, bei 139 bis 140° siedende Flüssigkeit.

Aethylisopropylisobutylphosphin, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_3H_7\\C_4H_9\end{matrix}\right\}P$. Das gut krystallisirende jodwasserstoffsaure Salz dieser Base entsteht bereits bei gewöhnlicher Temperatur durch Einwirkung von Jodäthyl auf Propylbutylphosphin; bei 100° ist die Reaction nach einigen Stunden vollendet. Die Base ist eine leicht oxydirbare Flüssigkeit, welche ungefähr bei 190° siedet.

---

[1]) A. W. Hofmann, Berl. Chem. Ges, 6, 292.

Digitized by Google

Tetrabutylphosphoniumjodür, $(C_4H_9)_4PJ$. Triisobutylphosphin und Jodisobutyljodür vereinigen sich durch mehrtägiges Erhitzen auf 120° zu einer krystallinischen Masse, welche offenbar das Jodür ist. Den Krystallen haftet eine gleichzeitig gebildete firnissartige Materie an, so dass die Analyse unbefriedigende Resultate geliefert hat.

Methyltriisobutylphosphoniumjodür, $\left.\begin{matrix}CH_3\\(C_4H_9)_3\end{matrix}\right\}PJ$. Zur Darstellung desselben lässt man Jodmethyl auf Triisobutylphosphin einwirken. Das krystallinische Reactionsproduct, dessen Bildung schon bei gewöhnlicher Temperatur mit explosionsartiger Heftigkeit erfolgt, wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Alkali versetzt, und die flüchtigen Phosphine im Dampfstrom abdestillirt. Die Flüssigkeit wird dann nach dem Einleiten von Kohlensäure eingedampft, das Jodür mit Alkohol ausgezogen, und nach dem Abdunsten des Alkohols aus Wasser umkrystallisirt.

Methyläthylisopropylisobutylphosphoniumjodür,

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\\C_3H_7\\C_4H_9\end{matrix}\right\}NJ,$$

wird durch Einwirkung von Jodmethyl auf Aethylisopropylisobutylphosphin dargestellt und wie die vorige Verbindung in reinem Zustande gewonnen.

Amylphosphin.

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H_2\end{matrix}\right\}P$.

Das Amylphosphin [1]) ist eine farblose, auf Wasser schwimmende, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von sehr eigenthümlichem, an die beiden Componenten erinnerndem Geruch. Es siedet bei 106 bis 107°; es zieht sehr lebhaft Sauerstoff an, wenn auch der Oxydationsvorgang nicht so energisch verläuft, wie bei den bisher beschriebenen Phosphinen. Zu seiner Darstellung erhitzt man das Gemenge von Amyljodid mit Jodphosphonium und Zinkoxyd auf 150°; die entstehenden Doppelsalze werden in der früher beschriebenen Weise mit Wasser behandelt, wobei man jedoch die Destillation unter Erneuerung des Wassers längere Zeit fortsetzen muss, um die letzten Spuren des Amylphosphins überzutreiben, weil sonst das durch Alkali aus dem Rückstande zu gewinnende Diamylphosphin eine kleine Menge der primären Base beigemischt enthält.

Diamylphosphin, $\left.\begin{matrix}(C_5H_{11})_2\\H\end{matrix}\right\}P$, bildet eine farblose, zwischen 210° und 215° siedende Flüssigkeit. Es zieht den Sauerstoff stärker an, als

[1]) A. W. Hofmann, Berl. Chem. Ges. 6, 292.

Digitized by Google

die primäre Base, so dass ein Tropfen auf Fliesspapier gebracht, sich unter Bildung von weissen, im Dunkeln leuchtenden Nebeln und unter Verkohlung des Papiers oxydirt.

Triamylphosphin, $(C_5H_{11})_3P$. Durch Erhitzen von Diamylphosphin und Jodamyl bildet sich ein zähes unkrystallinisches Jodür, welches auf Zusatz von Alkali ein braunes Oel liefert. Dasselbe destillirt gegen 300° als farblose Flüssigkeit, welche jedenfalls die tertiäre Base darstellt. Sie oxydirt sich an der Luft zu Triamylphosphinoxyd und verbindet sich ebenfalls mit Schwefel und Jodmethyl.

Tetramylphosphoniumjodür, $(C_5H_{11})_4PJ$. Aus dem Reactionsproduct, welches durch Einwirkung von Jodamyl auf Diamylphosphin entsteht, scheidet sich nach Zusatz von Alkali neben den flüchtigen Phosphinen, das Jodür als ein zähes nicht flüchtiges Liquidum aus, welches nach monatelangem Stehen krystallinisch erstarrt, und durch Abpressen und Auflösen in absolutem Alkohol von Alkali befreit werden kann.

Benzylphosphin.

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} P$.

Das Benzylphosphin [1]) ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 160° constant siedet. Es ist unlöslich in Wasser, jedoch leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Luft in Berührung oxydirt sich dasselbe mit solcher Heftigkeit, dass seine Temperatur auf 100° und darüber steigt, während dichte, weisse Nebel gebildet werden.

Zur Darstellung des Benzylphosphins werden 2 Mol. Benzylchlorid (die zwischen 150° und 180° übergehende Fraction von in der Hitze chlorirtem Toluol genügt dazu), 2 Mol. Jodphosphonium und 1 Mol. Zinkoxyd 6 Stunden auf 160° erhitzt. Das Reactionsproduct, welches wie gewöhnlich die Doppelsalze der primären und secundären Base enthält, wird in einer Wasserstoffatmosphäre mit den Wasserdämpfen destillirt, und die überdestillirte ölige, in Wasser untersinkende Flüssigkeit nach dem Trocknen über Aetzkali, der fractionirten Destillation ebenfalls in einer Wasserstoffatmosphäre unterworfen. Das zwischen 150° und 190° Uebergehende ist fast reines Benzylphosphin und wird durch nochmalige Destillation gereinigt. Die Base liefert Salze, welche durch Wasser zersetzt werden. Das jodwasserstoffsaure Salz, $\left.\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} PJ$, entsteht durch Vermischen der Base mit rauchender Jodwasserstoffsäure und wird dabei als weisse anscheinend amorphe Masse erhalten. Dieselbe krystallisirt aus heisser Jodwasserstoffsäure in mehr als Centimeter langen weissen

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 5, 100.

Digitized by Google

Nadeln und wird durch Waschen mit Aether und Trocknen im Wasserstoffstrom rein erhalten. Das salzsaure Salz ist nicht krystallinisch; das Platindoppelsalz ist ein gelber unlöslicher Niederschlag.

Dibenzylphosphin, $\left.\begin{matrix}(C_6H_5CH_2)_2\\H\end{matrix}\right\}P$. Diese Verbindung krystallisirt aus Alkohol in grossen glänzenden, gewöhnlich stern- oder büschelförmig vereinigten Nadeln, welche geruch- und geschmacklos sind. Sie ist unlöslich in Wasser und nahezu unlöslich in Aether; in kaltem Alkohol ist sie schwer, in siedendem leichter löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 205°; bei höherer Temperatur tritt Verflüchtigung, jedoch nicht ohne partielle Zersetzung, ein. Das Dibenzylphosphin verbindet sich nicht mit Säuren; auch erleidet es durch den Sauerstoff der Luft, selbst bei erhöhter Temperatur, keine Oxydation.

Zur Darstellung der Verbindung dient die nach der Destillation des Benzylphosphins in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit; dieselbe erstarrt bei längerem Stehen, zumal bei Gegenwart von festem Alkali, zu einem Krystallbrei, welcher auf einem Leinwandfilter gesammelt, abgepresst und aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird.

Phenylphosphin.

Zusammensetzung: $C_6H_7P = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}P$.

Das Phenylphosphin [1]) ist eine im Wasserstoffstrom bei 160° siedende Flüssigkeit von höchst durchdringendem, widerwärtigem Geruch, so dass längeres Arbeiten mit demselben Kopfweh und Nasenbluten bewirkt. Es ist schwerer als Wasser, in Berührung mit Luft nimmt es sogleich Sauerstoff auf und geht in das schön krystallisirende Phenylphosphinoxyd über.

Zur Darstellung des Phenylphosphins wird das unten beschriebene Phosphenylchlorid, $C_6H_5PCl_2$, mit trockner Jodwasserstoffsäure behandelt, bis die Masse, welche bei Beginn der Reaction sehr heiss wird, sich nicht weiter erhitzt und reichlich Jodwasserstoff entwickelt. Das dunkel gefärbte Reactionsproduct, das jodwasserstoffsaure Salz des Phosphenyljodids, $C_6H_5PJ_2 . JH$, wird allmälig mit absolutem Alkohol versetzt, bis die dunkle Farbe in eine hellgelbe übergegangen ist, und die erhaltene Flüssigkeit im Wasserstoffstrom destillirt. Aus dem Destillat, welches zwei Schichten bildet, von denen die obere wesentlich Benzol ist, während die untere aus der Phosphorbase besteht, wird das Phenylphosphin nach einigen Rectificationen im Wasserstoffstrom rein erhalten. Die Ausbeute ist nur gering.

Das Phenylphosphin ist selbst in concentrirten Säuren nicht löslich.

---

[1]) Michaelis, Ann. Chem. Pharm. 181, 341.

Digitized by Google

Mit trockner Jodwasserstoffsäure bildet es Phenylphosphoniumjodür, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_3\end{matrix}\right\}PJ$, eine weisse krystallinische Masse, welche im Jodwasserstoffsäurestrom unzersetzt destillirbar ist.

Phosphenylchlorid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Cl_2\end{matrix}\right\}P$.

Das Phosphenylchlorid [1]) bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von durchdringendem an Phenylphosphonium erinnerndem Geruch. Es siedet bei 222° (uncorr.) unter schwacher Bräunung. Das specif. Gew. ist = 1,319 bei 20°. Mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist es in jedem Verhältniss mischbar; mit Wasser entsteht unter starker Erwärmung phosphenylige Säure. Das Chlorid löst sehr leicht Phosphor auf, welcher sich im Sonnenlicht amorph wieder abscheidet; jedoch scheint auch die reine Verbindung unter geringer Zersetzung etwas Phosphor auszuscheiden.

Das Phosphenylchlorid entsteht durch Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf Quecksilberdiphenyl und beim Durchleiten eines Gemenges von Dreifach-Chlorphosphor und Benzol durch glühende Röhren, wie folgende Gleichungen zeigen:

$$PCl_3 + Hg(C_6H_5)_2 = C_6H_5PCl_2 + HgClC_6H_5.$$

$$PCl_3 + C_6H_6 = C_6H_5PCl_2 + HCl.$$

Zur Darstellung der Verbindung in grösseren Mengen wird letztere Reaction benutzt, und hat Michaelis einen dazu sehr geeigneten Apparat construirt.

Das Phosphenylchlorid verbindet sich sehr leicht mit Chlor, Brom, mit Sauerstoff und Schwefel.

Phosphenyltetrachlorid [2]), $C_6H_5PCl_4$, durch Behandlung von Phosphenylchlorid mit trocknem Chlor dargestellt, ist ein krystallinischer, schwach gelb gefärbter Körper, welcher bei 73° schmilzt und bei höherer Temperatur unter partieller Zersetzung in Phosphenylchlorid und freies Chlor zerfällt. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 140° wird es in Chlorbenzol und Dreifach-Chlorphosphor zerlegt:

$$C_6H_5PCl_4 = C_6H_5Cl + PCl_3.$$

Mit Wasser entsteht Phenylphosphinsäurechlorid oder Phenylphosphinsäure, mit Essigsäure Chloracetyl und Phenylphosphinsäurechlorid, eine Reaction, welche der Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Essigsäure analog ist.

Phosphenylchlorobromid [3]), $C_6H_5PCl_2Br_2$, welches durch Zusammenbringen von 1 Mol. trocknen Broms mit 1 Mol. Phosphenyl-

---

[1]) A. Michaelis, Ann. Chem. Pharm. **181**, 280. [2]) A. Michaelis, ibid. **181**, 294. [3]) A. Michaelis, Ann. Chem. Pharm. **181**, 298.

Digitized by Google

chlorid dargestellt wird, bildet eine gelbrothe dem Fünffach-Bromphosphor ähnliche Masse. Es entwickelt beim Erhitzen zuerst schwach rothe Dämpfe, färbt sich roth und sublimirt von 130° an in trichterförmig gruppirten, gelbrothen monoklinen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 208° liegt. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr liefert das Phosphenylchlorobromid, neben brom- und chlor-haltigen Phosphorderivaten, Paradibrombenzol.

Phosphenylchlorotetrabromid[1]), $C_6H_5PCl_2 . Br_4$. Diese Verbindung entsteht durch Behandlung der vorigen mit 1 Mol. Brom, wobei das anfangs breiartige Gemisch bald zu einer lebhaft rothen, trocknen Masse erstarrt, welche bei längerem Stehen krystallinisch wird. Durch Wasser wird die Substanz in Phenylphosphinsäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure und Brom zersetzt.

Phosphenylbromid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Br_2\end{matrix}\right\}P$.

Dieses Bromid[2]) bildet eine farblose Flüssigkeit, welche sehr leicht gelb wird und sich im Sonnenlicht unter Ausscheidung eines rothen Körpers trübt. Durch Wasser wird es unter Bildung von Bromwasserstoffsäure, phosphenyliger Säure und etwas Phenylphosphin zersetzt.

Das Phosphenylbromid entsteht durch Einwirkung von Dreifach-Bromphosphor auf Quecksilberdiphenyl und durch Zersetzung des Phosphenylchlorids mittelst Bromwasserstoffsäure. Zur Darstellung leitet man durch Phosphorsäureanhydrid getrocknete Bromwasserstoffsäure so lange in Phosphenylchlorid, welches am umgekehrten Kühler zum Sieden erhitzt wird, bis dieselbe unabsorbirt entweicht. Das Product, welches beträchtliche Mengen von Phosphor enthält, der bei der Reaction gebildet ist, wird im Kohlensäurestrom fractionirt, und das zwischen 255° und 260° Uebergehende durch mehrfache Destillation gereinigt. Um das Bromid vollständig von Phosphor zu befreien, wird es im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 250° bis 300° erhitzt, wodurch sich der Phosphor amorph abscheidet. Von einer geringen Menge eines Kohlenwasserstoffs, wahrscheinlich Diphenyl, ist das Product nicht zu trennen.

Ausser dem Phosphenylbromid entstehen bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Phosphenylchlorid als Producte secundärer Zersetzung Benzol, Monobrombenzol, Dreifach-Chlorphosphor, Dreifach-Bromphosphor und freier Phosphor.

Phosphenyltetrabromid, $C_6H_5PBr_4$, entsteht beim Hinzutropfen von 1 Mol. trockenen Broms zu 1 Mol. Phosphenylbromid als gelbrothe trockne Masse. Es sublimirt in sternförmig pruppirten Nadeln, welche bei 207° schmelzen.

---

1) Ann. Chem. Pharm. **181**, 301. 2) A. Michaelis u. Strehler, Berl. Chem. Ges. **9**, 519.

Digitized by Google

Phosphenylhexabromid, $C_6H_5PBr_6$, durch Vereinigung des Tetrabromids mit 1 Mol. Brom dargestellt, ist dem letzteren sehr ähnlich. Bei 110° erhitzt, zerfällt es unter Bildung des Tetrabromids.

Dimethylphenylphosphin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}P$.

Die Base [1]) ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von penetrantem Geruch, welche auf Wasser schwimmt und darin unlöslich ist. Sie siedet bei 190° (corr. 192°); das specif. Gew. ist = 0,9768 bei 11°. An der Luft wird sie rasch oxydirt und geht dabei in das strahlenförmig krystallisirende Dimethylphenylphosphinoxyd über.

Das Dimethylphenylphosphin entsteht durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Phosphenylchlorid:

$$C_6H_5PCl_2 + Zn(CH_3)_2 = C_6H_5P(CH_3)_2 + ZnCl_2.$$

Es wird auf dem bei der Aethylbase beschriebenem Wege dargestellt. Mit trockner Salzsäure liefert die Base ein festes neutrales Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_2\\H\end{matrix}\right\}PCl$, und ein flüssiges saures Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}P.2HCl$. welches letztere bei höherer Temperatur in Chlorwasserstoffsäure und das neutrale Salz zerfällt. Das Platindoppelsalz, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_2\\H\end{matrix}\right\}PCl\right)_2.PtCl_4$, durch Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid dargestellt, krystallisirt in schönen, orangegelben Blättchen.

Trimethylphenylphosphoniumjodür, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_3\end{matrix}\right\}PJ$, wird durch allmäligen Zusatz von Jodmethyl zu Dimethylphosphin erhalten und bildet eine schneeweisse, krystallinische Masse, welche in Alkohol und Wasser leicht, in Aether schwer löslich ist. Es schmilzt bei 205° und erstarrt bei 154°.

Dimethyläthylphenylphosphoniumjodür, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(CH_3)_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}PJ$, analog der vorigen Verbindung dargestellt, ist ein weisser, krystallinischer Körper, welcher bei 137° schmilzt und bei 117° erstarrt.

Diäthylphenylphosphin, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}P$.

Dasselbe [2]) ist eine farblose stark lichtbrechende, widerlich riechende Flüssigkeit, welche auf Wasser, worin sie unlöslich ist, schwimmt. Es

[1]) A. Michaelis, Ann. Chem. Pharm. 181, 359. [2]) Derselbe, das. S. 345.

Digitized by Google

siedet bei 220° (corr. 221,9°); das specif. Gew. ist = 0,9571 bei 13°. An der Luft wird die Base langsam oxydirt; in reinem Sauerstoff verbrennt sie unter Abscheidung von Kohle. Das Diäthylphenylphosphin wird durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Phosphenylchlorid dargestellt. Ein Kolben wird mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen versehen, dessen eine Oeffnung zum Einleiten von Kohlensäure bestimmt ist, durch die zweite geht ein Tropfrohr und die dritte steht mit einem Kühler in Verbindung. Nachdem der Kolben mit Kohlensäure gefüllt ist, bringt man ein Gemisch von gleichen Volumen Zinkäthyl und Benzol hinein und lässt unter Abkühlen Phosphenylchlorid, ebenfalls stark mit Benzol verdünnt, zufliessen. Sobald die Einwirkung vollendet ist, wird das Benzol abdestillirt, der zähe Rückstand zunächst mit Natronlauge, dann mit festem Kali versetzt, die auf der alkalischen Flüssigkeit schwimmende Base abgehoben und durch Destillation gereinigt.

Das Diäthylphenylphosphin löst sich in concentrirten Säuren unter Bildung der betreffenden Salze auf. Mit trockner Salzsäure giebt die Base ein festes, krystallinisches, neutrales Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_2H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}PCl$, und ein dickflüssiges, saures Salz, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_2H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}PCl.HCl$, welches bei der Destillation leicht Salzsäure abgiebt. Platinchlorid liefert mit der Lösung von Diäthylphenylphosphin in Salzsäure ein gelbes, krystallinisches Doppelsalz, $\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_2H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}PCl\right)_2 . PtCl_4$, welches sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol ist.

Diäthylphenylphosphindichlorid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}PCl_2$. Wird Diäthylphenylphosphin mit reinem Chlor in Berührung gebracht, so verbrennt es augenblicklich; mit Chlor, welches durch Luft verdünnt ist, entsteht zunächst eine harzartige Masse und dann eine Verbindung obiger Zusammensetzung. Sie ist eine schwach gelbe, etwas stechend, jedoch angenehm riechende Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt. Das specif. Gewicht ist = 1,216 bei 13°. In Wasser ist sie unter Bildung von Diäthylphenylphosphinoxyd löslich; beim Erhitzen tritt unter Abspaltung von Kohle Zersetzung ein.

Triäthylphenylphosphoniumjodür, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}PJ$. Durch Erwärmen des Phenylphosphins mit Jodäthyl dargestellt, bildet in Aether schwer, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, fächerförmig geordnete Nadeln, welche nicht unzersetzt flüchtig sind. Es schmilzt bei 115° und erstarrt bei 113°. Mit Silberoxyd entsteht Triäthylphenylphosphoniumoxydhydrat, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}POH$, eine weisse, undeutlich krystallinische

Digitized by Google

Masse, welche stark Kohlensäure und Wasser anzieht und alkalisch reagirt. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid ein schön krystallisirendes orangegelbes Doppelsalz.

Diäthylmethylphenylphosphoniumjodür, $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (C_2H_5)_2 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} PJ$, durch vorsichtiges Hinzufügen von Jodmethyl zu dem Phenylphosphin dargestellt, ist eine schneeweisse, krystallinische Verbindung, welche bei 95° schmilzt und bei 92° erstarrt. Durch Silberoxyd wird es in das Oxydhydrat übergeführt, welches ebenfalls ein, in orangegelben Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz bildet.

Diphosphoniumverbindungen.

Die bis jetzt bekannten Diphosphoniumverbindungen [1]) entstehen durch Einwirkung von tertiären Phosphinen auf die Halogenderivate zweiatomiger Alkohole. Die dabei gebildeten, meist gut krystallisirenden Salze werden durch feuchtes Silberoxyd in die entsprechenden Dihydrate übergeführt.

Die Methylen und Aethylen enthaltenden Basen sind gut untersucht, besonders die letzteren; es ist jedoch auch die Bildung entsprechender Körper, welche Amylen und Propylen enthalten, nachgewiesen worden.

Methylenhexäthyldiphosphoniumverbindungen.

Durch Erbitzen von 1 Mol. Chlormethylen mit 2 Mol. Triäthylphosphin, oder von 1 Mol. des letzteren mit dem früher beschriebenen Chlormethyltriäthylphosphoniumchlorür in geschlossenen Röhren auf 100° entsteht eine Krystallmasse, welche wahrscheinlich das Chlorid des Methylenhexäthyldiphosphoniumdioxydhydrats, $\left.\begin{matrix} CH_2 \\ (C_2H_5)_6 \end{matrix}\right\} P_2Cl_2$, ist. In Berührung mit Wasser zerfällt dieses Salz sogleich in Triäthylphosphinoxyd, Methyltriäthylphosphoniumchlorür und Salzsäure.

Jodmethylen verhält sich gegen Triäthylphosphin ganz wie Chlormethylen, Brommethylen dagegen nicht.

Aethylenhexamethyldiphosphoniumdioxydhydrat,

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ (CH_3)_6 \end{matrix}\right\} P_2(OH)_2.$$

Diese Base und ihre Salze sind wenig untersucht. Sie werden ganz analog den ausführlich beschriebenen Aethylverbindungen (S. 707) dargestellt und gleichen denselben in ihrem ganzen Verhalten. Die Base

---

[1]) A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 1, 145 u. 275.

Digitized by Google

entsteht durch Behandlung des Dibromids mit Silberoxyd. Das Dibromid, $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(CH_3)_6\end{matrix}\right\}P_2Br_2$, wird durch Erhitzen von Aethylenbromid mit überschüssigem Trimethylphosphin bei 100° gewonnen. Es ist nur schwer in Krystallen zu erhalten, da es ausserordentlich zerfliesslich ist. Das Dijodid, $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(CH_3)_6\end{matrix}\right\}P_2J_2$, durch Sättigen des Hydrats mit Jodwasserstoffsäure dargestellt, bildet schwer lösliche Nadeln und gleicht darin der Aethylverbindung. Das salzsaure Platindoppelsalz ist ein in Wasser fast unlöslicher Niederschlag, welcher selbst in siedender Salzsäure nur schwer löslich ist und daraus in goldgelben Blättchen krystallisirt.

Aethylenhexäthyldiphosphoniumdioxydhydrat,

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_4)''\\(C_2H_5)_6\end{matrix}\right\}P_2(OH)_2.$$

Die Lösung der Base, welche durch Zersetzung des entsprechenden Dibromids, oder besser Dijodids mit Silberoxyd dargestellt wird, trocknet unter der Luftpumpe über Schwefelsäure zu einer syrupartigen, äusserst zerfliesslichen Masse ein, welche durchaus unkrystallinisch ist. Aus der sehr concentrirten Lösung wird die Base durch Kalilauge in Oeltropfen abgeschieden, welche sich auf Zusatz von Wasser wieder leicht lösen.

Die wässerige Lösung des Dihydrats ist sehr stark kaustisch und zeigt in ihrem Verhalten zu Metallsalzen eine grosse Uebereinstimmung mit Kalilauge. Sie scheidet mit Leichtigkeit Ammoniak, Anilin und andere Basen aus ihren Salzen ab; auch gegen Jod und Schwefel verhält sie sich wie Kalilauge. Durch Sättigen mit Schwefelwasserstoff entsteht das Sulfhydrat. Mit Säuren bilden sich die Salze der Base.

Wird das Dihydrat erhitzt, so beginnt die Zersetzung schon bei 160°; bei 250° ist dasselbe vollständig in Form flüssiger oder gasförmiger Producte übergegangen, welche im Wesentlichen aus Triäthylphosphin, Triäthylphosphinoxyd und Aethylen bestehen. Folgende Gleichung erläutert den Vorgang:

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_4)''\\(C_2H_5)_6\end{matrix}\right\}P_2(OH)_2 = (C_2H_5)_3P + (C_2H_5)_3PO + C_2H_4 + H_2O.$$

Salze des Aethylenhexäthyldiphosphoniumdioxydhydrats lassen sich aus dem Bromid durch Behandlung mit Silbersalzen erhalten; sie werden jedoch vortheilhafter aus dem Hydrat selbst dargestellt, da sie grosse Neigung haben, mit Silbersalzen Doppelverbindungen einzugehen.

Das Dibromid, $\left.\begin{matrix}(C_2H_4)\\(C_2H_5)_6\end{matrix}\right\}P_2Br_2$, krystallisirt aus Alkohol in weissen, luftbeständigen Nadeln, welche in Aether unlöslich sind. Das Salz, dessen Darstellung den Ausgangspunkt für sämmtliche Verbindungen der Base bildet, entsteht durch Einwirkung von Triäthylphosphin auf Bromäthylen,

Digitized by Google

oder durch Behandlung des Bromäthyltriäthylphosphoniumbromürs mit Triäthylphosphin, und findet sich daher in den Mutterlaugen von der Darstellung des letzteren. Bei Anwendung von 1 Vol. Bromäthylen und 3 Vol. Phosphorbase, welche der Gleichung:

$$C_2H_4Br_2 + 2(C_2H_5)_3P = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_6\end{matrix}\right\} P_2Br_2$$

entsprechen, erhält man fast die theoretische Menge des Salzes, welches sich jedoch schwierig von geringen Mengen immer mit entstehenden Bromäthyltriäthylphosphoniumbromids befreien lässt, auch gewöhnlich bromwasserstoffsaures Triäthylphosphin und Triäthylphosphinoxyd enthält. Um ein ganz reines Salz zu erhalten, wird deshalb das Hydrat mit Bromwasserstoff gesättigt. Merkwürdiger Weise liefert nicht nur Aethylen-, sondern auch Aethylidenbromid dieses Salz. Das Dichlorid, $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_6\end{matrix}\right\} P_2Cl_2$, wird durch Behandlung des Dibromids oder Dijodids mit Chlorsilber, durch Sättigen der freien Base mit Salzsäure und durch Einwirkung von Aethylen- oder Aethyliden-chlorid auf Triäthylphosphin dargestellt. Es ist sehr löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, seine concentrirte Lösung erstarrt über Schwefelsäure zu grossblätterigen perlglänzenden Krystallen, welche an der Luft zerfliessen. Das Dijodid, $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_6\end{matrix}\right\} P_2J_2$, krystallisirt aus Wasser in schönen weissen Nadeln, welche dem trimetrischen System angehören und bei 231^0 ohne Zersetzung schmelzen. Es ist leicht löslich in heissem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. 100 Thle. Wasser lösen bei 100^0 458,3 Thle. Salz, bei 12^0 nur 3,08. Selbst die verdünnte Lösung wird durch Kalilauge krystallinisch gefällt. Wegen seiner Schwerlöslichkeit und ungemeinen Krystallisationsfähigkeit lässt sich das Salz leicht rein darstellen, und eignet sich daher zur Ueberführung in andere Diphosphoniumverbindungen. Man gewinnt dasselbe am besten durch Digeriren des rohen Bromids mit Silberoxyd, Sättigen des Hydrats mit Jodwasserstoffsäure und zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser. Das bei der Reaction zugleich entstandene Jodid des Oxäthyltriäthylphosphoniums bleibt wegen seiner leichten Löslichkeit in der Mutterlauge zurück. Aus Jodäthylen und Triäthylphosphin lässt sich das Jodid nicht gewinnen. Das überchlorsaure Salz, $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_6\end{matrix}\right\} P_2Cl_2O_8$, scheidet sich in zarten, oft zolllangen Nadeln beim Vermischen einer mässig concentrirten Lösung des Hydrats mit Ueberchlorsäure ab. Ausser diesen Salzen sind noch zahlreiche andere dargestellt, welche jedoch im Allgemeinen schlecht krystallisiren und wenig charakteristische Eigenschaften besitzen. Besser krystallisiren die Doppelsalze. Das salzsaure Platinsalz,

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_6\end{matrix}\right\} P_2Cl_2 \,.\, PtCl_4,$$

entsteht selbst in verdünnter Lösung des Dichlorids durch Platinchlorid

Digitized by Google

als blassgelber Niederschlag. Es ist in kaltem und selbst in heissem Wasser fast unlöslich, krystallisirt jedoch aus concentrirter Salzsäure in orangerothen Nadeln, welche dem monoklinen System angehören. Das Goldsalz, $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_6\end{matrix}\right\}P_2Cl_2 . 2\,AuCl_3$, bildet schöne, goldgelbe, in kaltem Wasser schwer, in siedendem Wasser leicht lösliche Nadeln. Das Quecksilbersalz, $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_6\end{matrix}\right\}P_2Cl_2 . 3\,HgCl_2$, und das Zinnsalz,

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_6\end{matrix}\right\}P_2Cl_2 . 4\,SnCl_2\ (?),$$

krystallisiren ebenfalls. Das Dijodid bildet mit Jodzink, das Dibromid mit Bromsilber ebenfalls gut krystallisirende Doppelverbindungen.

Aethylentrimethyltriäthyldiphosphoniumdioxydhydrat,

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(CH_3)_3\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}P_2(OH)_2.$$

Das Bromid dieser Base entsteht durch Einwirkung von Trimethylphosphin auf Bromäthyltriäthylphosphoniumbromür nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4Br\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}PBr + (CH_3)_3P = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\(CH_3)_3\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}P_2Br_2.$$

Es ist löslicher, als das Bromid der Hexäthylverbindung und liefert durch Behandlung mit Silberoxyd das Hydrat. Das salzsaure Platindoppelsalz krystallisirt aus siedendem Wasser in Schuppen.

Paradiphosphoniumverbindungen.

Bei der Darstellung der oben beschriebenen Verbindungen hat Hofmann das Auftreten einer Base beobachtet, welche dem Aethylenhexäthyldiphosphoniumhydrat isomer, jedoch selbst, so wie ihr Platinsalz, amorph ist. Die Base bildet sich zunächst neben der gewöhnlichen bei Einwirkung von Aethylenbromid auf Triäthylphosphin, dann durch Einwirkung von Wärme auf Oxäthyltriäthylphosphoniumoxydhydrat und durch mehrtägige Digestion von Triäthylphosphin mit Bromvinyl im geschlossenen Rohr auf 160 bis 180°. Die Paradiphosphoniumverbindungen gehen allmählig wieder in die gewöhnlichen über.

Phosphammoniumverbindungen [1]).

Durch Einwirkung von Ammoniak oder substituirten Ammoniaken auf das früher beschriebene Bromäthyltriäthylphosphoniumbromür ent-

[1]) A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 1, 290.

stehen zweisäurige Basen, welche zugleich Stickstoff und Phosphor enthalten. Diese Substanzen, von Hofmann Phosphammoniumverbindungen genannt, entstehen nach folgenden Gleichungen:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4Br \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} PBr + NH_3 = \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ (C_2H_5)_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ P \end{matrix} Br_2$$

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4Br \\ (C_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} PBr + \left.\begin{matrix} CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ (C_2H_5)_3 \\ CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ P \end{matrix} Br_2 \text{ etc.}$$

Die Körper zeigen im Allgemeinen ein den Diphosphoniumverbindungen analoges Verhalten, zeichnen sich jedoch durch eine geringere Stabilität aus.

Aethylentriäthylphosphammoniumverbindungen.

Das Aethylentriäthylphosphammoniumhydrat, durch Zersetzung des Bromids mit Silberoxyd dargestellt, bildet nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade eine alkalische Flüssigkeit. Es ist nicht unzersetzt flüchtig, sondern zerlegt sich in Ammoniak und Vinyltriäthylphosphoniumoxydhydrat. Das Bromid entsteht durch Digeriren von Ammoniak mit Bromäthyltriäthylphoniumbromid auf 100°; beim Abdampfen des entstandenen Products bleibt es in Form einer zerfliesslichen Salzmasse, welche zur Entfernung von geringen Mengen Bromammoniums mit Silberoxyd auf dem Wasserbade eingedampft wird, wobei das Ammoniak entweicht. Das Platinsalz, $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ (C_2H_5)_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ P \end{matrix} Cl_2 . PtCl_4$, ist ein blassgelber Niederschlag, welcher aus concentrirter Salzsäure in Krystallen des trimetrischen Systems abgeschieden wird. Das Goldsalz, $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ (C_2H_5)_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ P \end{matrix} Cl_2 . 2\,AuCl_3$, bildet goldgelbe, feine Nadeln, welche in Wasser schwer löslich sind.

Aethylenmethyltriäthylphosphammoniumverbindungen. Das bromwasserstoffsaure Salz, durch Vereinigung von Methylamin mit Triäthylphosphin dargestellt, liefert mit Silberoxyd die kaustische Lösung der Base. Das Platinsalz, $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ (C_2H_5)_2 \\ CH_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ P \end{matrix} Cl_2 . PtCl_4$, krystallisirt aus siedendem Wasser in prächtigen, oft zolllangen Nadeln.

Aethylentetráthylphosphammoniumverbindungen. Sie werden analog den vorigen dargestellt. Das Hydrat, durch Zersetzung des Di-

Digitized by Google

jodids mit Silberoxyd erhalten, ist sehr beständig, und lässt sich auf dem Wasserbade eindampfen; bei der Destillation zersetzt es sich. Das Chlorid, $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_4\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\P\end{matrix}\,Cl_2$, bildet weisse nadelförmige Krystalle. Es ist sehr löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Das Platinsalz, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\(C_2H_4)_4\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\P\end{matrix}\,Cl_2\,.\,PtCl_4$, krystallisirt aus Wasser in orangegelben Nadeln, welche dem monoklinen System angehören und hemiëdrisch sind. Das Goldsalz bildet orangegelbe, schwer lösliche Nadeln.

Aethylenpentäthylphosphammoniumverbindungen werden durch Einwirkung von Diäthylamin auf die Phosphorbase dargestellt. Das Platinsalz, $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_5\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\P\end{matrix}\,Cl_2\,.\,PtCl_4$, krystallisirt in rectangulären Tafeln.

Aethylentrimethyltriäthylphosphammoniumverbindungen. Das Bromid entsteht durch Einwirkung von Trimethylamin auf Bromäthyltriäthylphosphoniumbromür. Das salzsaure Platindoppelsalz, $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(CH_3)_3\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\P\end{matrix}\,Cl_2\,.\,PtCl_4$, krystallisirt in schönen Nadeln. Durch Einwirkung von Triäthylamin auf die Phosphorbase, kann merkwürdiger Weise eine entsprechende Aethylverbindung nicht erhalten werden.

Triphosphoniumverbindungen.

Durch Einwirkung von Chloroform [1]), Bromoform, Jodoform und Chlorkohlenstoff [2]) auf Triäthylphosphin entstehen Verbindungen, welche als Salze von Triphosphoniumbasen anzusehen sind.

Wird Jodoform nach und nach zu Triäthylphosphin gesetzt, so entsteht eine hellgelbe, klebrige Masse, welche durch Alkohol weiss und krystallinisch wird, und deren Zusammensetzung nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol der Formel $\left.\begin{matrix}(CH)'''\\(C_2H_5)_9\end{matrix}\right\}P_3J_3$ entspricht. Die Lösung dieses Salzes giebt mit Jodzink einen weissen, beim Umkrystallisiren aus Wasser etwas zersetzlichen Niederschlag, $C_{19}H_{46}P_3\,.\,J_3 + 3\,ZnJ_2$. Durch Behandlen mit Silbersalzen entstehen aus dem Trijodür Salze mit anderen Säuren. Das salzsaure Salz liefert mit Platinchlorid ein aus heisser

---

[1]) A. W. Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1859, 379. Lond. R. Soc. Proc. 9, 591. [2]) A. W. Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1861, 488. Lond. R. Soc. Proc. 11, 290.

Digitized by Google

Salzsäure in blassgelben rectangulären Blättchen krystallisirendes Doppelsalz, $(C_{19}H_{46}P_3Cl_3)_2 \,.\, 3\,PtCl_4$. Beim Behandeln des Trijodürs mit Silberoxyd entsteht kein Trioxydhydrat, sondern das Salz zerfällt unter Bildung von Jodsilber in Methyltriäthylphosphoniumoxydhydrat und Triäthylphosphinoxyd. Durch Einwirkung von Chlorkohlenstoff, CCl_4, auf Triäthylphosphin, welche in ätherischer Lösung und im Kohlensäurestrom vorgenommen werden muss, entsteht eine weisse Krystallmasse, aus welcher durch Platinchlorid ein Platindoppelsalz von der Formel $\left(\left.\begin{matrix}(CH)'''\\(C_2H_5)_9\end{matrix}\right\} P_3Cl_3\right)_2 .\, 3\,PtCl_4$ gefällt wird, während die Mutterlauge salzsaures Chlormethyltriäthylphosphoniumchlorür und Triäthylphosphinoxyd enthält. Hofmann betrachtet diese Körper als Zersetzungsproducte der ursprünglich aus Chlorkohlenstoff und Triäthylphosphin entstehenden Basen $\left.\begin{matrix}(C)''''\\(C_2H_5)_{12}\end{matrix}\right\} P_4Cl_4$ und $\left.\begin{matrix}(CCl)'''\\(C_2H_5)_9\end{matrix}\right\} P_3Cl_3$, welche wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht rein darzustellen sind.

Phosphide.

Es sind nur wenige Repräsentanten dieser, den Amiden analogen Verbindungen bekannt. Ausser dem Phosphid der Mono- und Trichloressigsäure existiren noch einige Abkömmlinge des Sulfocarbamids, $CS\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.$, welche an Stelle des einen Stickstoffatoms Phosphor enthalten.

Monochloracetylphosphid [1]), $CH_2ClCOPH_2$, bildet sich durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Chloracetylchlorid. Es ist ein weisses, etwas ins Gelbliche spielende Pulver, welches in feuchtem Zustande langsam in Chloressigsäure und Phosphorwasserstoff zerlegt wird.

Trichloracetylphosphid [2]), CCl_3COPH_2, entsteht durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Trichloracetylchlorid und auf Perchlorameisensäureäthyläther, $\left.\begin{matrix}COCl\\C_2Cl_5\end{matrix}\right\} O$. Durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Acetylchlorid ein Phosphid zu erlangen, ist nicht gelungen.

Sulfoharnstoffderivate [3]), Phenylsenföl, C_6H_5NCS, und Triäthylphosphin verbinden sich unter starker Erwärmung mit einander nach folgender Gleichung:

$$(C_2H_5)_3\}\,P + C_6H_5NCS = CS\left\{\begin{matrix}NC_6H_5C_2H_5\\P(C_2H_5)_2\end{matrix}\right. .$$

Die Substanz, welche am besten durch Zusammenbringen der ätherischen Lösung beider Componenten dargestellt wird, krystallisirt in

---

[1]) Steiner, Berl. chem. Ges. 8, 1178. [2]) Cloëz, Ann. chim. phys. (3) 17, 309. [3]) A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. I, 36.

Digitized by Google

monoklinen Krystallen, welche eine beträchtliche Grösse erreichen können. Sie ist unlöslich in Wasser, wird dagegen von kaltem und heissem Alkohol in fast jedem Verhältniss aufgenommen. In kaltem Aether ist sie ebenfalls unlöslich, löslicher in heissem. Der Körper zeigt stark basische Eigenschaften und löst sich selbst in den verdünntesten Säuren, wobei nicht selten gut krystallisirende Salze entstehen, aus denen die Base durch vorsichtigen Zusatz von Kali oder Ammoniak abgeschieden wird. Das Chlorid, $CSNP(C_2H_5)_3C_6H_5 \cdot HCl$, krystallisirt in prächtigen, oft zolllangen Nadeln von der Farbe des Schwefelcadmiums. In einer grösseren Menge Wassers gelöst, wird das Salz in Phenylsenföl und salzsaures Triäthylphosphin zerlegt. Aus der concentrirten Lösung scheidet Ammoniak den freien Harnstoffkörper ab; ist die Lösung verdünnt, und erhitzt man zum Sieden, so entsteht Phenylsulfocarbamid und Triäthylphosphin. Das Bromid gleicht dem Chlorid. Das salzsaure Platindoppelsalz bildet einen hellgelben, schwach krystallinischen Niederschlag. Ein salpetersaures Salz ist nicht zu erhalten, da Salpetersäure den Harnstoff unter Bildung von Phenylsenföl und Oxydirung der Phosphorbase zersetzt. Mit Jodmethyl vereinigt sich die Substanz zu einem neuen Körper,

$$CS \begin{cases} NC_6H_5C_2H_5 \\ P(C_2H_5)_2 \end{cases} \cdot CH_3J,$$

welcher in prachtvollen Nadeln von goldgelber Farbe krystallisirt. Das diesem Körper entsprechende Chlorid giebt mit Platinchlorid ein in Nadeln krystallisirendes, ziemlich schwer lösliches Doppelsalz. Beim Behandeln der Jodmethylverbindung mit Silberoxyd entsteht das Hydrat

$$CS \begin{cases} NC_6H_5C_2H_5 \\ P(C_2H_5)_2 \end{cases} \cdot OH,$$

welches mit Salzsäure und Platinchlorid das Platindoppelsalz regenerirt. Beim Kochen wird das Hydrat in Phenylsenföl und Methyltriäthylphosphoniumoxydhydrat zersetzt.

Aus Trimethylphosphin und Phenylsenföl entsteht ein der Aethylverbindung analoger Körper, welcher nicht zu krystallisiren scheint, jedoch ein krystallinisches Chlorid bildet.

Aus Allylsenföl und Triäthylphosphin entsteht eine dem Phenylkörper vollkommen ähnliche Verbindung, welche mit ungemeiner Leichtigkeit in wohlausgebildeten monoklinen Krystallen erhalten wird. Das Platindoppelsalz derselben ist ein hellgelber, schuppiger, seideglänzender Niederschlag, welcher in siedendem Wasser schmilzt.

Derivate der Phosphorsäure.

Die primären, secundären und tertiären Phosphine gehen, wie bereits angeführt wurde, durch Oxydation in sauerstoffhaltige Verbindungen über. Diese können als organische Abkömmlinge der dreibasischen

Digitized by Google

Phosphorsäure betrachtet werden, in welcher ein, zwei oder sämmtliche drei Hydroxyle durch einwerthige Kohlenwasserstoffradicale ersetzt sind, wie folgende Formeln der Methylverbindungen zeigen:

$$\underbrace{PO\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}}_{\text{Phosphorsäure.}}$$

$$\underbrace{PH_2CH_3}_{\text{Methylphosphin}} + 3O = \underbrace{PO\begin{cases}CH_3\\OH\\OH\end{cases}}_{\text{Methylphosphinsäure.}}$$

$$\underbrace{PH(CH_3)_2}_{\text{Dimethylphosphin}} + 2O = \underbrace{PO\begin{cases}CH_3\\CH_3\\OH\end{cases}}_{\text{Dimethylphosphinsäure.}}$$

$$\underbrace{P(CH_3)_3}_{\text{Trimethylphosphin}} + O = \underbrace{PO\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}}_{\text{Trimethylphosphinoxyd.}}$$

Die Oxydationsproducte der primäsen Phosphinbasen sind zweibasische, diejenigen der secundären einbasische Säuren, während aus den tertiären Phosphinen Oxyde entstehen, welche einen schwach basischen Charakter besitzen.

Durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor entstehen aus den Phosphinsäuren Säurechloride, z. B. aus Dimethyl- und Methylphosphinsäure die Chloride $PO\begin{cases}CH_3\\Cl\\Cl\end{cases}$ und $PO\begin{cases}CH_3\\CH_3.\\Cl\end{cases}$

In der Phenylphosphinsäure können die Wasserstoffatome des Phenyls durch die verschiedenartigsten Elemente und Radicale, wie NO_2, NH_2 etc. ersetzt werden, wodurch substituirte Phenylphosphinsäuren entstehen.

Wirkt statt des Sauerstoffs Schwefel oder Selen auf die tertiären Phosphine ein, so werden den Oxyden entsprechende Schwefel- und Selenverbindungen gebildet; aus Trimethylphosphin entsteht z. B. Trimethylphosphinsulfid, $PS\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$, und Trimethylphosphinselenid, $PSe\begin{cases}CH_3\\CH_3.\\CH_3\end{cases}$

Digitized by Google

$$\text{Methylphosphinsäure: } PO \begin{cases} CH_3 \\ OH. \\ OH \end{cases}$$

Die Methylphosphinsäure [1]) bildet eine weisse, dem Wallrath ähnliche Krystallmasse, welche hygroskopisch, aber nicht zerfliesslich ist. Sie schmilzt bei 105° und ist grösstentheils ohne Zersetzung flüchtig; bei sehr starkem Erhitzen entwickelt sich jedoch ein brennbares Gas, und es bleibt ein mit wenig Phosphorsäure gemengter kohliger Rückstand. Die Säure ist in Wasser leicht löslich; die Lösung röthet Lackmus und besitzt einen angenehm sauren Geschmack. In Alkohol ist sie ebenfalls löslich, etwas weniger in Aether.

Zur Darstellung der Säure wird ein langsamer Strom von Methylphosphin, wie es aus dem rohen Zinkdoppelsalz erhalten wird, in rauchende Salpetersäure geleitet. Der Gehalt des Methylphosphins an Phosphorwasserstoff, durch welchen anfangs kleine Explosionen entstehen, veranlasst die Anwesenheit von mehr oder weniger Phosphorsäure in dem Oxydationsproduct. Dieses wird daher, nachdem die Salpetersäure durch mehrfaches Abdampfen auf dem Wasserbade entfernt ist, mit Bleioxyd gekocht, und das in Wasser unlösliche Bleisalz in Essigsäure gelöst, wobei phosphorsaures Blei zurückbleibt. Die essigsaure Lösung liefert nach der Entfernung des Bleis durch Schwefelwasserstoff und Abdampfen der Essigsäure auf dem Wasserbade, die Säure als ölige, bald erstarrende Masse.

Die Methylphosphinsäure bildet saure und neutrale Salze. Die ersteren entstehen bei der Einwirkung von kohlensauren Salzen auf die Säure, oder bei unvollkommener Sättigung derselben mit freien Basen, die zweiten durch vollständige Sättigung. Die sauren Salze reagiren sauer, die neutralen alkalisch. Die leicht löslichen Alkalisalze sind wenig krystallisationsfähig; die Ammoniaksalze hinterlassen beim Abdampfen die freie Säure. — Methylphosphinsaures Silber. Das saure Salz wird durch Sättigung der Säure mit Silberoxyd und Eindampfen bis zur Syrupconsistenz in schönen weissen Nadeln erhalten. In Berührung mit Wasser und selbst Alkohol wird es leicht in das neutrale Salz $CH_3PO_3Ag_2$ umgewandelt. Letzteres ist ein weisser, amorpher, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag. — Methylphosphinsaures Blei. Beim Kochen der wässerigen Säurelösung mit einer unzureichenden Menge Bleioxyd scheidet sich das neutrale Salz als weisses amorphes Pulver aus, während beim Erkalten der Flüssigkeit das saure Salz in langen, glänzenden, weissen Nadeln anschiesst, welche durch Wasser zerlegt werden. Das neutrale Salz CH_3PO_3Pb, welches ein weisses, in Wasser unlösliches, in Essigsäure lösliches Pulver bildet, wird auch durch Zer-

---

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 5, 104.

Digitized by Google

setzung des Barytsalzes mit Bleizucker erhalten. Das Barytsalz, CH_3PO_3Ba, durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Baryt, Verdampfen zur Syrupconsistenz und Fällen mit Alkohol dargestellt, bildet ein aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Krystallpulver.

Methylphosphinsäurechlorid[1]), $PO\begin{cases}CH_3\\Cl\\Cl\end{cases}$, entsteht durch Einwirkung von 2 Mol. Fünffach-Chlorphosphor auf 1 Mol. Methylphosphinsäure, welche langsam und in kleinen Portionen gemischt werden, und wird aus dem Reactionsproduct durch fractionirte Destillation gewonnen. Seine Bildung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$CH_3(HO)_2PO + 2PCl_5 = CH_3POCl_2 + 2POCl_3 + 2HCl.$$

Das Chlorid ist eine blendend weisse krystallinische Masse, welche bei 32° schmilzt und bei 163° siedet. Durch Wasser wird es mit explosiver Heftigkeit unter Bildung von Salzsäure und Methylphosphinsäure zersetzt; durch Alkohol entsteht Aethylchlorid. Ammoniak und Anilin wirken ebenfalls darauf ein.

Aethylphosphinsäure, $PO\begin{cases}C_2H_5\\OH\\OH\end{cases}$. Die Säure, ganz analog der Methylverbindung dargestellt, schmilzt bei 44° und lässt sich destilliren. Sie ist in Wasser, von dem sie anfangs schwer benetzt wird, ausserordentlich löslich. Das äthylphosphinsaure Silber, $C_2H_5PO_3Ag_2$, ist ein amorphes, gelbliches Pulver, unlöslich in Wasser.

Isopropylphosphinsäure, $PO\begin{cases}C_3H_7\\OH\\OH\end{cases}$, bildet eine in Wasser und noch mehr in Alkohol lösliche, paraffinähnliche Masse, welche zwischen 60° und 70° schmilzt. Zur Darstellung wird salzsaures Isopropylphosphin mit rauchender Salpetersäure behandelt, das gelöste Product zur Entfernung der Phosphorsäure mit Ammoniak gesättigt, nach Zusatz von überschüssiger Essigsäure mit essigsaurem Blei gefällt, und die abfiltrirte Lösung durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und abgedampft. Das Silbersalz, $C_3H_7PO_3Ag_2$, ist ein amorphes, weisses Pulver.

Isobutylphosphinsäure, $PO\begin{cases}C_4H_9\\OH\\OH\end{cases}$, auf dieselbe Weise wie die Propylverbindung erhalten, bildet ebenfalls eine paraffinartige, in Wasser und Alkohol lösliche Masse, welche bei 100° schmilzt. Das Silbersalz, $C_4H_9PO_3Ag_2$, ist ein amorpher, weisser Niederschlag.

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 6, 306.

Digitized by Google

Amylphosphinsäure, $PO\begin{cases}C_5H_{11}\\OH\\OH\end{cases}$. Zu ihrer Darstellung wird das Amylphosphin in eine Mischung von gleichen Volumen rauchender Salpetersäure und einer Säure von 1,2 gegossen, da sich die Base bei Anwendung von rauchender Salpetersäure allein entzündet. Die Reinigung erfolgt auf dem angegebenen Wege. Die Säure scheidet sich aus der heissen, wässerigen Lösung in perlmutterglänzenden, rhombischen Blättchen aus, welche bei 160° schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und heissem Wasser leichter löslich. Das Silbersalz, $C_5H_{11}PO_3Ag_2$, ist amorph.

Phenylphosphinsäure, Phosphenylsäure[1] $PO\begin{cases}C_6H_5\\OH\\OH\end{cases}$.

Die Säure bildet farblose, schiefe, rhombische, glasglänzende Blättchen, welche bei 158° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen. Sie ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 23,2 Thle. Säure.

Die Phenylphosphinsäure entsteht durch Zersetzung von Phosphenyltetrachlorid, -chlorobromid oder -oxychlorid mit Wasser:

$$C_6H_5PCl_4 + H_2O = C_6H_5POCl_2 + 2HCl,$$
$$C_6H_5POCl_2 + 2H_2O = C_6H_5PO(OH)_2 + 2HCl.$$

Zu ihrer Darstellung trägt man am einfachsten das Chlorid in kleinen Mengen in Wasser ein, erwärmt und dampft die filtrirte Flüssigkeit zur Entfernung der Salzsäure mehrmals auf dem Wasserbade ein, worauf die stark concentrirte Lösung die krystallinische Säure liefert.

Wird die Phenylphosphinsäure einige Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so entweicht Wasser, während gleichzeitig der Pyrophosphorsäure ähnliche Phenylpyrophosphinsäuren entstehen, welche beim Auflösen in Wasser wieder in Phenylphosphinsäure übergehen. Beim raschen Erhitzen auf etwa 250° zerfällt die Säure in Benzol und Metaphosphorsäure:

$$C_6H_5PO(OH)_2 = PO_2OH + C_6H_6,$$

während beim Erhitzen mit Natronkalk Benzol und Phosphorsäure gebildet werden:

$$C_6H_5PO(OH)_2 + H_2O = PO(OH)_3 + C_6H_6.$$

Erhitzt man Phenylphosphinsäure mit Brom und Wasser auf 100°, so entsteht Dibrombenzol, Phosphorsäure und Bromwasserstoff:

$$C_6H_5PO(OH)_2 + 4Br + H_2O = C_6H_4Br_2 + PO(OH)_3 + 2HBr.$$

---

[1] Michaelis, Ann. Chem. Pharm. **181**, 321.

Digitized by Google

Salze der Phenylphosphinsäure. Die Säure liefert zwei Reihen von Salzen und Aethern, von denen die sauren Aether sich wie einbasische Säuren verhalten. Neutrales phenylphosphinsaures Natron,

$$C_6H_5PO(ONa)_2 + 12\,H_2O,$$

wird durch Sättigen der freien Säure mit Natron bis zur alkalischen Reaction, Eindampfen auf dem Wasserbade und im Vacuum über Schwefelsäure in spiessigen Krystallen erhalten. Das saure Salz, $C_6H_5PO\begin{cases}ONa\\OH\end{cases}$, aus der Säure und der entsprechenden Menge kohlensauren Natrons dargestellt, bildet prismatische, leicht verwitternde Krystalle. Die entsprechenden Kalisalze krystallisiren schlecht. Das neutrale und saure Kalksalz,

$$C_6H_5POO_2Ca + H_2O \text{ und } (C_6H_5POOH)_2O_2Ca,$$

bilden weisse, glänzende Krystallblättchen. Saurer phenylphosphinsaurer Strontian, $(C_6H_5POOH)_2O_2Sr$, ist ein weisses Pulver. Das neutrale Zinksalz, $C_6H_5POO_2Zn + H_2O$, durch Neutralisiren einer concentrirten Säurelösung mit kohlensaurem Zink dargestellt, ist ein weisser, krystallinischer Niederschlag. Das Kupfersalz, $C_6H_5POO_2Cu$, dem Zinksalz analog dargestellt, ist ein dem kohlensauren Kupfer ähnliches Krystallpulver.

Aether und Aethersäuren der Phenylphosphinsäure.

Phenyläthylätherphosphinsäure, $PO\begin{cases}C_6H_5\\OC_2H_5\\OH\end{cases}$, entsteht durch Einwirkung von Phosphenyltetrachlorid auf absoluten Alkohol:

$$C_6H_5PCl_4 + 3\,C_2H_5OH = PO\begin{cases}C_6H_5\\OC_2H_5\\OH\end{cases} + 2\,C_2H_5Cl + 2\,HCl.$$

Sie bildet eine syrupdicke, farblose oder schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche nicht unzersetzt destillirbar ist und mit Wasser in Phenylphosphinsäure und Alkohol zerfällt. Das Silbersalz, $PO\begin{cases}C_6H_5\\OC_2H_5\\OAg\end{cases}$, ist frisch gefällt weiss, färbt sich jedoch bald dunkel.

Phenylphosphinsäurediäthyläther, $PO\begin{cases}C_6H_5\\OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$, durch Einwirkung von Jodäthyl auf phenylphosphinsaures Silber dargestellt, ist eine farblose, dicke Flüssigkeit, welche bei 267° siedet und einen eigenthümlichen, an Senföl erinnernden Geruch besitzt. Phenylphosphin-

Digitized by Google

säuredimethyläther, $PO\begin{cases}C_6H_5\\OCH_3\\OCH_3\end{cases}$, analog der Aethylverbindung. dargestellt, ist eine bei 247⁰ siedende, ebenfalls farblose, dicke Flüssigkeit.

Phenolphenylphosphinsäure, $PO\begin{cases}C_6H_5\\OC_6H_5\\OH\end{cases}$. Das Chlorid dieser Säure entsteht durch Einwirkung von 1 Molecül Phosphenyloxychlorid auf 1 Molecül Phenol und wird durch Wasser in die Säure übergeführt:

$$PO\begin{cases}C_6H_5\\Cl\\Cl\end{cases} + C_6H_5OH = PO\begin{cases}C_6H_5\\OC_6H_5\\Cl\end{cases} + HCl.$$

$$PO\begin{cases}C_6H_5\\OC_6H_5\\Cl\end{cases} + H_2O = PO\begin{cases}C_6H_5\\OC_6H_5\\OH\end{cases} + HCl.$$

Das durch Erhitzen der beiden Substanzen erhaltene Product wird destillirt, das oberhalb 360⁰ Uebergehende mit Wasser gekocht, der feste Rückstand zur Entfernung von etwa gebildetem neutralem Aether in Ammoniak gelöst und die Säure durch Salzsäure abgeschieden. Dieselbe bildet haarfeine, lange Nadeln, welche wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich sind, sie schmelzen bei 57⁰. Das Ammonsalz, $PO\begin{cases}C_6H_5\\OC_6H_5\\ONH_4\end{cases}$, krystallisirt beim Stehen der ammoniakalischen Lösung in Säulen. Das Silbersalz, $PO\begin{cases}C_6H_5\\OC_6H_5\\OAg\end{cases}$, wird aus Wasser in schönen seideglänzenden Nadeln erhalten. Phenylphosphinsäurediphenoläther, $PO\begin{cases}C_6H_5\\OC_6H_5\\OC_6H_5\end{cases}$, bildet feine Nadeln, welche bei 63,5⁰ schmelzen. Er ist unlöslich in Wasser, jedoch so leicht löslich in Alkohol und Aether, dass er nur daraus schwer krystallisirt erhalten werden kann. Der Aether entsteht neben Chlorbenzol bei der Einwirkung von Phosphenyltetrachlorid auf Phenol und kann auch durch Behandlung des letzteren mit Phosphenyloxychlorid dargestellt werden:

$$C_6H_5PCl_4 + 3C_6H_5OH = PO\begin{cases}C_6H_5\\OC_6H_5\\OC_6H_5\end{cases} + C_6H_5Cl + HCl$$

$$PO\begin{cases}C_6H_5\\Cl_2\end{cases} + 2C_6H_5OH = PO\begin{cases}C_6H_5\\OC_6H_5\\OC_6H_5\end{cases} + 2HCl.$$

Das Reactionsproduct von Phosphenyltetrachlorid und Phenol wird durch Destillation von Monochlorbenzol befreit, worauf die über 360⁰

Digitized by Google

siedende ölige Masse, welche beim Reiben mit einem Glasstab in einer Kältemischung erstarrt, aus heissem, wässerigem Alkohol umkrystallisirt wird. Durch rauchende Salpetersäure scheint aus dem Phenoläther eine flüssige Nitroverbindung zu entstehen; alkoholische Natronlauge zerlegt den Aether in seine Componenten, während er von wässeriger nicht angegriffen wird.

Phenylphosphinsäurechlorid, Phosphenyloxychlorid, $C_6H_5POCl_2$.

Dasselbe ist eine farblose, dicke Flüssigkeit, welche bei 258° unter Bräunung siedet und einen schwachen, an Obst erinnernden, durchaus nicht unangenehmen Geruch besitzt. Das specif. Gewicht ist bei 20° = 1,375. Durch Wasser wird es in Salzsäure und Phenylphosphinsäure zerlegt. Das Chlorid entsteht durch Einleiten von Sauerstoff oder Luft in Phosphenylchlorid und durch Einwirkung von Wasser oder von Hydroxyl enthaltenden Substanzen auf Phosphenyltetrachlorid:

$$C_6H_5PCl_2 + O = C_6H_5POCl_2$$
$$C_6H_5PCl_4 + H_2O = C_6H_5POCl_2 + 2HCl.$$

Dasselbe wird jedoch am zweckmässigsten durch Einwirkung von schwefliger Säure auf das Tetrachlorid dargestellt, wobei ausserdem Schwefelsäurechlorid entsteht, welches durch ein- oder zweimalige Rectification fortgeschafft werden kann:

$$C_6H_5PCl_4 + SO_2 = C_6H_5POCl_2 + SO_2Cl_2.$$

Nitrophenylphosphinsäure[1]), Nitrophosphenylsäure, $PO\begin{cases}C_6H_4NO_2\\OH\\OH\end{cases}$. Die Säure krystallisirt aus Aether in weissen, concentrisch gruppirten Nadeln, aus Wasser in blumenkohlähnlichen Massen. Sie schmilzt bei 132° und erstarrt wieder bei 105°; über 100° erhitzt wird sie unter Explosion zersetzt. In feuchter Luft ist sie zerfliesslich, in Alkohol, sowie in Aether äusserst leicht löslich; die wässerige Lösung ist intensiv gelb gefärbt. Zur Darstellung der Säure wird 1 Thl. Phenylphosphinsäure mit 7 Thln. rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohre einige Stunden auf 100 bis 105° erhitzt und die Lösung des Productes, welches noch Phenylphosphinsäure enthält, in der Kälte mit kohlensaurem Baryt behandelt, wobei nur das Barytsalz der Nitrosäure in Lösung geht. Die freie Säure wird daraus durch Zersetzung mit Schwefelsäure gewonnen. Der neutrale nitrophospenylsaure Baryt, $PO\begin{cases}C_6H_4NO_2\\O_2Ba\end{cases} + 2H_2O$, bildet gelbe, lebhaft glänzende Blättchen, ist in heissem Wasser weniger löslich, als in kaltem. 100 Thle.

---

1) A. Michaelis u. Benzinger, Berl. chem. Gesellsch. 8, 501. 1311.

Wasser lösen bei 22° 0·844 Thle., dagegen bei 100° nur 0·464 Thle. Salz. Das saure Salz, $(POC_6H_4NO_2 . O_2H)_2Ba + 2H_2O$, bildet weisse Blättchen; es krystallisirt schwieriger. Das Silbersalz, $PO\begin{cases}C_6H_4NO_2\\OAg\\OAg\end{cases}$, ist sehr schwer löslich in Wasser, aus welchem es in weissen Blättchen krystallisirt. Das Kalksalz ist ein weissgelbes, das Bleisalz ein weisses, amorphes Pulver.

Amidophenylphosphinsäure[1]), $PO\begin{cases}C_6H_4NH_2\\OH\\OH\end{cases}$. Dieselbe bildet feine, weisse, glänzende Nadeln; beim Erhitzen schmilzt sie nicht; sie färbt sich bei 280° unter Zersetzung blaugrün; sie ist löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkokol und unlöslich in Aether. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,43 Thle., bei 100° 0,52 Thle. der Säure. Zu ihrer Darstellung wird Nitrophenylphosphinsäure mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Product mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit, und das eingedampfte Filtrat mit Alkohol behandelt, welcher die Säure unter Zurücklassung einer rothen Substanz löst. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wird dieselbe rein erhalten.

Wird die Amidophenylphosphinsäure mit Natronkalk destillirt, so zerfällt sie in Anilin und phosphorsaures Natron:

$$PO\begin{cases}C_6H_4NH_2\\OH\\OH\end{cases} + 3NaOH = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\} N + PO(ONa)_3 + 2H_2O.$$

Die Verbindung zeigt nur schwach basische Eigenschaften; sie löst sich zwar in Salzsäure, bildet jedoch damit keine krystallisirbaren Salze. Basen gegenüber verhält sie sich als eine ziemlich starke, zweibasische Säure. Das Silbersalz, $PO\begin{cases}C_6H_4NH_2\\OAg\\OAg\end{cases}$, durch Fällung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber dargestellt, ist ein gelbweisses Pulver. Das neutrale Bleisalz ist ein weisses, das Kupfersalz ein blaugrünes Pulver.

Diazophenylphosphinsäure, Diazophosphenylsäure[2]). Die freie Säure ist nicht bekannt. Das salpetersaure Salz, $PO\begin{cases}C_6H_4N_2NO_3\\OH\\OH\end{cases}$ $+ 3H_2O$, entsteht durch Behandlung einer heissen Lösung von Amidophenylphosphinsäure in Salpetersäure mit salpetriger Säure. Es scheidet sich beim Erkalten aus und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Salpetersäure rein erhalten. Das Salz krystallisirt in gut ausgebil-

---

[1]) A. Michaelis und Benzinger, Berl. chem. Gesellsch. 9, 513.
[2]) A. Michaelis u. Benzinger, daselbst 9, 515.

Digitized by Google

deten, weissen Prismen, welche bei 188° schmelzen und, darüber erhitzt, explodiren. Es ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether wenig löslich. Die wässerige Lösung ist intensiv gelb gefärbt. Ueber 130° erhitzt verliert es 2 Mol. Wasser; durch Kochen mit Natronlauge wird salpetersaures Natron gebildet, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Entstehung der freien Diazosäure, welche jedoch nicht isolirt werden kann. Die salpetersaure Diazophenylphosphinsäure verhält sich wie eine zweibasische Säure; die Salze sind gelb und roth gefärbt. Das Kalisalz, $C_6H_4N_3O_3PO_3K_2 + H_2O$, bildet feine, gelbe Nadeln. Das Barytsalz, $C_6H_4N_3O_3PO_3Ba + 3H_2O$, rothgelbe, glänzende Nadeln. Das Silbersalz ist ein schönes, rothes, amorphes Pulver.

Trichlortolylphosphinsäure[1]) $PO\begin{cases}C_7H_4Cl_3\\OH\\OH\end{cases}$. Die Säure bildet weisse, bis grauweisse Blättchen; sie schmilzt bei 190,5° und ist nicht unzersetzt destillirbar. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, in heissem Wasser schwer löslich. Die Säure entsteht aus Tolylphosphinchlorid, $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\Cl_2\end{matrix}\right\}P$, welches in geringen Mengen, neben viel Stilben und Dibenzyl beim Durchleiten von Toluol und Dreifach-Chlorphosphor durch glühende Röhren erhalten wird. Die Tolylverbindung, welche nicht in reinem Zustande zu isoliren ist, wird zur Darstellung der Säure mit Wasser und dann mit Chlor behandelt.

Das Silbersalz, $PO\begin{cases}C_7H_4Cl_3\\OAg\\OAg\end{cases}$, ist ein weisses Pulver, welches sich am Lichte bräunt, löslich in Salpetersäure und Ammoniak.

Naphtylphosphinsäure, $PO\begin{cases}C_{10}H_7\\OH\\OH\end{cases}$.

Die Säure[2]), durch Behandlung von Naphtylphosphintetrachlorid, $C_{10}H_7PCl_4$, mit Wasser dargestellt, krystallisirt in langen, weissen Nadeln, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind. Sie schmilzt bei 190° und wird bei stärkerem Erhitzen zuletzt unter gleichzeitiger Abscheidung von Kohle in Naphtalin und Metaphosphorsäure zerlegt. Das Silbersalz, $C_{10}H_7PO(OAg)_2$, fällt beim Vermischen von naphtylphosphinsaurem Ammon mit salpetersaurem Silberoxyd als weisser Niederschlag aus, welcher am Licht bald schwarz wird.

---

[1]) A. Michaelis und Lange, Berl. chem. Gesellsch. 8, 502, 1313.
[2]) W. Kelbe, daselbst 9, 1051.

Digitized by Google

Dimethylphosphinsäure, $PO\begin{cases}CH_3\\CH_3\\OH\end{cases}$.

Die Säure [1]) bildet eine paraffinartige, an der Luft braun werdende Krystallmasse, welche bei 76° schmilzt und bei höherer Temperatur unzersetzt flüchtig ist. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich; die Lösungen reagiren sauer.

Zur Darstellung der Dimethylphosphinsäure wird die Lösung von salzsaurem Dimethylphosphin mit rauchender Salpetersäure vermischt, wobei Erwärmung unter Entwickelung von salpetersauren Dämpfen eintritt. Die Lösung wird zur Entfernung der Salpetersäure mehrmals mit Salzsäure eingedampft, letztere durch Erhitzen und durch Kochen mit Silberoxyd fortgeschafft, die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung mit Schwefelwasserstoff von Silber befreit, und die Säure durch Abdampfen auf dem Wasserbade gewonnen.

Die Säure bildet nur eine Reihe von Salzen. Das dimethylphosphinsaure Silber, $(CH_3)_2PO_2Ag$, durch Sättigen der rohen, noch Salzsäure haltigen Säure mit Silberoxyd, Abdampfen der filtrirten Lösung und Fällung mit absolutem Alkohol dargestellt, bildet feine, verfilzte, weisse Nadeln, welche ausserordentlich löslich in Wasser, sehr wenig löslich in absolutem Alkohol und Aether sind. Das dimethylphosphinsaure Blei, durch Kochen der Säurelösung mit überschüssigem kohlensaurem Blei dargestellt, bildet nach dem Verdunsten seiner Lösung auf dem Wasserbade einen klaren Firniss, welcher, mit einem harten Körper berührt, Neigung zum Krystallisiren zeigt. Das Barytsalz hat dieselben Eigenschaften.

Dimethylphosphinsäurechlorid [2]), $PO\begin{cases}CH_3\\CH_3\\Cl\end{cases}$, wird analog dem Monomethylphosphinsäurechlorid durch Einwirkung von 1 Mol. Fünffach-Chlorphosphor auf 1 Mol. Dimethylphosphinsäure dargestellt und durch fractionirte Destillation in reinem Zustande gewonnen. Die schön krystallisirende Substanz schmilzt bei 66° und siedet constant bei 204°. Durch Wasser wird das Chlorid in Dimethylphosphinsäure und Salzsäure zerlegt. Mit Ammoniak resp. Anilin entsteht das Amid resp. Anilid der Dimethylphosphinsäure.

Diäthylphosphinsäure, $PO\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\OH\end{cases}$. Dieselbe wird durch Behandlung von Diäthylphosphin mit Salpetersäure erhalten. Sie ist eine Flüssigkeit, welche selbst bei — 25° nicht fest wird. Das Silbersalz, $(C_2H_5)_2PO_2Ag$, bildet feine, verfilzte Nadeln.

[1]) A. W. Hofmann, Berl. chem. Ges. 5, 108. [2]) Derselbe, daselbst 6, 306.

Digitized by Google

Diisopropylphosphinsäure, $PO\left\{\begin{matrix}C_3H_7\\ C_3H_7\\ OH\end{matrix}\right.$, aus Diisopropylphosphin mittelst Salpetersäure dargestellt, ist eine in Wasser unlösliche, ölige Verbindung, deren Silbersalz eine theerartige Masse bildet.

Diisobutylphosphinsäure und Diamylphosphinsäure sind in Wasser unlösliche Oele, deren Silbersalze nicht krystallisiren.

Diphenylphosphinsäure[1]), $PO\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\ C_6H_5\\ OH\end{matrix}\right.$. Die Säure wird durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Phosphenylchlorid und Behandeln des in Alkohol löslichen Theils des Products mit Wasser und Salpetersäure dargestellt. Es entsteht hierbei jedenfalls zunächst Diphenylphosphinchlorid nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2Hg + C_6H_5PCl_2 = (C_6H_5)_2PCl + C_6N_5HgCl,$$

welches durch Wasser zuerst in $(C_6H_5)_2POH$ und durch die oxydirende Wirkung der Salpetersäure in $(C_6H_5)_2POOH$ übergeführt wird.

Die Säure bildet schneeweisse sehr lange Nadeln; sie ist in Wasser nicht, in kaltem Alkohol leichter, in heissem Alkohol sehr leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 171°. In Ammoniak ist sie löslich und durch Säuren wieder fällbar. Das Silbersalz, $PO\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\ C_6H_5\\ OAg\end{matrix}\right.$, durch Fällung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silber dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in seideglänzenden, weissen Nadeln.

Triäthylphosphinoxyd, $(C_2H_5)_3PO$.

Dasselbe[2]) krystallisirt in schönen feinen Nadeln, welche eine beträchtliche Länge erreichen können. In Wasser und Alkohol ist es in jedem Verhältniss löslich und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in Oeltropfen ab, welche erst erstarren, nachdem jede Spur des Lösungsmittels ausgetrieben ist. Aether scheidet dasselbe ebenfalls als Flüssigkeit aus der alkoholischen Lösung ab. Das Oxyd schmilzt bei 44° und siedet bei 240° (corrig.).

Das Triäthylphosphinoxyd entsteht beim Erhitzen von Teträthylphosphoniumoxydhydrat und durch Einwirkung von Sauerstoff auf Triäthylphosphin. Es bildet sich daher sehr leicht als Nebenproduct bei der Darstellung des Triäthylphosphins. Nach Hofmann können die

[1]) A. Michaelis und Fr. Graeff, Berl. chem. Ges. 8, 1304.

[2]) A. Cahours und A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 104, 1. A. W. Hofmann, ibid. Suppl. I, 7. Pebal, ibid. 120, 194. Crafts und Silva, Berl. chem. Ges. 4, 864.

Digitized by Google

Rückstände, welche bei der Bereitung der tertiären Phosphorbase aus Zinkäthyl und Dreifach-Chlorphosphor nach der Destillation der Chlorzinkverbindung mit Kali bleiben (S. 691), zu seiner Darstellung benutzt werden, indem man dieselben einfach der Destillation unterwirft; das übergehende Oxyd wird zunächst durch Eindampfen, dann durch Einwirkung von Aetzkali von Wasser befreit, und das erhaltene Product nochmals der Destillation unterworfen. Nach Carius erhitzt man zu seiner Darstellung Phosphor und Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre auf 160° und behandelt das Product mit Alkohol. Das Oxyd zeigt nur wenig Neigung, sich mit anderen Körpern zu vereinigen, liefert jedoch mit einigen Salzen Verbindungen. Die Jodzinkverbindung,

$$(C_2H_5)_3PO \,.\, ZnJ_2,$$

wird aus Alkohol in monoklinen Krystallen erhalten, welche bei 99° schmelzen. Durch Versetzen von einer gesättigten Lösung von Platinchlorid in absolutem Alkohol, mit dem wasserfreien Oxyd setzt sich die Platinverbindung, $(C_2H_5)_3PO \,.\, (C_2H_5)_3PCl_2 \,.\, PtCl_4$, in ebenfalls monoklinen Krystallen ab. Mit schwefelsaurem Kupfer bildet das Oxyd die Verbindung $CuSO_4 \,.\, 3(C_2H_5)_3PO$, spröde Krystalle von der Farbe des Eisenvitriols. Auch mit Goldchlorid entsteht ein krystallinisches Product. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure kann aus dem Oxyd eine äusserst zerfliessliche Krystallmasse erhalten werden, welcher nach Hofmann die Formel $(C_2H_5)_3PO + (C_2H_5)_3PCl_2$ zukommt, während nach Versuchen von Crafts und Silva andere Producte entstehen sollen.

Das Trimethylphosphinoxyd gleicht in jeder Beziehung der Aethylverbindung.

Triäthylphosphinsulfid, $(C_2H_5)_3PS$.

Die Verbindung[1]) bildet grosse, blendend weisse Krystalle des rhomboëdrischen Systems. Sie schmilzt bei 94° und erstarrt wieder bei 88°. Ueber den Siedepunkt des Wassers erhitzt, verflüchtigt sie sich rasch unter Verbreitung weisser Dämpfe und eines eigenthümlichen, unangenehmen, schwefelartigen Geruchs. In siedendem Wasser ist das Triäthylphosphinsulfid leicht löslich, und wird daraus beim Erkalten in prachtvollen Krystallen abgeschieden; Alkalien scheiden dasselbe ebenfalls aus seiner wässerigen Lösung ab. Noch leichter, als in Wasser, ist es in Alkohol und Aether, fast unbegrenzt in Schwefelkohlenstoff löslich, ohne jedoch aus diesen Lösungen gut zu krystallisiren. Das Sulfid entsteht beim directen Zusammenbringen von Schwefel mit der Phosphorbase,

---

[1]) A. Cahours u. A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 114, 23. A. W. Hofmann, ibid. Suppl. 1, 21.

Digitized by Google

wobei so starke Erwärmung eintritt, dass der Schwefel schmilzt. Es bildet sich ausserdem bei der Einwirkung einiger Schwefelverbindungen, z. B. Schwefelstickstoff und Mercaptan auf Triäthylphosphin. Zur Darstellung trägt man Schwefelblumen in eine ätherische Lösung der Base ein, dampft, sobald kein Schwefel mehr gelöst wird, den Aether ab und zieht mit Wasser aus. Wird die alkoholische Lösung des Sulfids mit Quecksilberoxyd, salpetersaurem Silber oder essigsaurem Blei gekocht, so bildet sich Triäthylphosphinoxyd, während in wässeriger Lösung diese Reaction nicht stattfindet. Die Selenverbindung, der Schwefelverbindung analog dargestellt, bildet ebenfalls schöne Krystalle, welche bei 112° schmelzen.

Diäthylphenylphosphinoxyd [1]), $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}PO$, durch Zersetzung des Diäthylphenylphosphindichlorids mit Wasser dargestellt, bildet farblose, durchsichtige Nadeln, welche bei 55 bis 56° schmelzen. Der Siedepunkt des Oxyds liegt bei 360°. In Wasser ist es äusserst löslich und zieht Feuchtigkeit aus der Luft an. Sein Geruch ist angenehm und erinnert an Obst. Die entsprechende Schwefelverbindung, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}PS$, welche durch dieselbe Einwirkung von Schwefel auf Diäthylphenylphosphin erhalten wird, krystallisirt ebenfalls.

Phosphenylige Säure: $C_6H_5PO_2H_2 = PO\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\OH\\H\end{matrix}\right.$.

Die Säure [2]) ist eine weisse, feste Substanz, welche in Blättchen krystallisirt. Sie schmilzt bei ungefähr 70° und erstarrt wieder bei 66°. In kaltem Wasser ist sie ziemlich schwer, in warmem sehr leicht löslich. In Alkohol und Aether ist sie ebenfalls löslich.

Sie entsteht durch Einwirkung von Wasser auf Phosphenylchlorid nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5PCl_2 + 2H_2O = C_6H_5PO_2H_2 + 2HCl.$$

Diese Reaction ist der Bildung von phosphoriger Säure aus Dreifach-Chlorphosphor durchaus analog. Zu ihrer Darstellung lässt man Phosphenylchlorid langsam in Wasser tropfen, erwärmt die Flüssigkeit zum Sieden, filtrirt, dampft im Kohlensäurestrome ein, und reinigt die beim Erkalten ausgeschiedene Säure durch Abwaschen mit Wasser.

Die phosphenylige Säure wird durch oxydirende Substanzen, wie Quecksilberchlorid, schweflige Säure, leicht zu Phenylphosphinsäure oxydirt. Bei der Destillation zerfällt sie in Benzol, Metaphosphorsäure und Phenylphosphin, welches letztere jedoch nur in kleinen Mengen auftritt:

$$3C_6H_5PO_2H_2 = C_6H_5PH_2 + 2C_6H_6 + 2PO_3H.$$

[1]) A. Michaelis, Ann. Chem. Pharm. 181, 354. [2]) Daselbst S. 303.

Digitized by Google

Bei der Behandlung mit Fünffach-Chlorphosphor entsteht Phosphinsäurechlorid, Phosphoroxychlorid, Dreifach-Chlorphosphor und Salzsäure:

$$PO\begin{cases}C_6H_5\\OH\\H\end{cases} + 2PCl_5 = PO\begin{cases}C_6H_5\\Cl\\Cl\end{cases} + POCl_3 + PCl_3 + 2HCl.$$

Die phosphenylige Säure ist einbasisch. Das Kalisalz,

$$C_6H_5PO_2HK + 2H_2O,$$

durch Versetzen der wässerigen Säurelösung mit Kalihydrat dargestellt, bildet kleine, weisse, glänzende Nadeln. Das Ammonsalz, $C_6H_5PO_2HNH_4$, bildet milchweisse Krystalle. Das Barytsalz, $(C_6H_5PO_2H)_2Ba + 4H_2O$, wird durch Neutralisation der wässerigen Säure mit Baryt dargestellt und scheidet sich beim Erkalten der Lösung in schönen, schief rhombischen Krystallen ab. Das Bleisalz krystallisirt ebenfalls. Das Eisenoxydsalz bildet ein weisses, körniges Pulver.

Diphosphobenzol[1]), $C_6H_5P_2OH$.

Dieses Derivat des Phenylphosphins, welches in seiner Zusammensetzung an die Diazokörper erinnert, ist ein schön gelbes Pulver, in Wasser und Alkohol unlöslich, in Aether schwer, in Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Es hat einen phosphinartigen Geruch, bleibt an der Luft unverändert; beim Erhitzen verbrennt es mit starkem Rauch. Es löst sich in der Wärme in Salpetersäure zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Verdampfen Phosphorsäure und Phosphenylsäure hinterlässt. Zur Darstellung des Diphosphobenzols leitet man durch Kalihydrat getrocknetes, selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas in Phosphenylchlorid, wobei Salzsäure entweicht, während das Chlorid in eine zähe, gelbliche Flüssigkeit übergeht. Diese liefert beim Behandeln mit Wasser oder besser mit Alkohol die neue Verbindung, welche über Schwefelsäure getrocknet wird.

---

[1]) Michaelis, Berl. chem. Ges. 8, 499.

Digitized by Google

Organische Arsenverbindungen.

Die hier abzuhandelnden Körper, an welche sich in einem folgenden Abschnitte die organischen Antimonverbindungen eng anschliessen, können den Stickstoff- und Phosphor-Verbindungen an die Seite gestellt werden, wenn auch erhebliche Verschiedenheiten sie von diesen trennen. Die gemeinsamen Züge, welche alle diese Verbindungen aufweisen, sind dadurch bedingt, dass die ihnen zu Grunde liegenden Elemente vorzugsweise drei- oder fünfwerthig fungiren.

Historisches. Die Classe der organischen Arsenverbindungen ist verhältnissmässig genauer bekannt und erforscht, als die der Antimonverbindungen. Ueber die sogenannten Kakodylderivate liegen schon alte Angaben vor; das lange Zeit darüber ausgebreitete Dunkel wurde von Bunsen durch eine Reihe wahrhaft classischer Untersuchungen gründlich aufgehellt. Dieselben haben nicht nur für die metallorganischen Verbindungen, sondern für die Geschichte der Chemie eine fundamentale Bedeutung. Sie wurden zu einem Grundpfeiler der Radicaltheorie, und an ihnen hat sich im Laufe der folgenden Decennien die Idee und die Erkenntniss von der Valenz des Arsens und Antimons entwickelt. In der That hat Frankland[1]) im Jahre 1852 zuerst aus der Natur der organischen Verbindungen beider Elemente ihre Tendenz, sich mit drei oder fünf Aequivalenten anderer Elemente zu vereinigen, abgeleitet; er hat mit anderen Worten ausgesprochen, dass Arsen und Antimon drei- oder fünfwerthig fungiren. — Kolbe[2]) hat schon im Jahre 1848 zuerst das Radical Kakodyl als mit Methyl gepaartes Arsen, $(CH_3)_2As$, bezeichnet, worin „das Arsen vorzugsweise den Angriffspunkt für die Affinität des Sauerstoffs, Chlors, Schwefels etc. ausmacht“.

Die Kenntnisse der Arsenverbindungen wurden bald durch Entdeckung der den Kakodylderivaten entsprechenden Diäthylarsenverbindungen erweitert (Landolt, Cahours u. Riche). Zu diesen kamen noch das

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **85**, 368. [2]) Handwörterbuch d. Chem. **3**, 442 und **4**, 222 und Ann. Chem. Pharm. **75**, 211 u. **76**, 1.

Digitized by Google

Trimethyl- und das Triäthylarsin, welche ihrer Zusammensetzung nach dem Trimethylamin etc. entsprechen:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}As, \text{ Trimethylarsin.} \quad \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}N, \text{ Trimethylamin.}$$

Aus diesen tertiären Arsinen wurden durch directe Vereinigung mit Jodmethyl, resp. Jodäthyl Arsoniumverbindungen gewonnen, welche vollkommen dem Tetramethylammoniumjodür etc. correspondiren, wie dieses, mit feuchtem Silberoxyd starke Basen liefern u. s. w.:

$$\underbrace{(CH_3)_4\overset{v}{As}J}_{\text{Tetramethylarsonium-jodür}} \quad \text{und} \quad \underbrace{(CH_3)_4\overset{v}{As}OH}_{\text{Tetramethylarsoniumoxyd-hydrat.}}$$

entsprechend dem Tetramethylammoniumjodür, $(CH_3)_4NJ$, und dem Tetramethylammoniumoxydhydrat, $(CH_3)_4NOH$.

In anderer Richtung zeigen die genannten tertiären Arsine beträchtliche Abweichungen von den tertiären Aminen. Diese sind starke Basen, jene ohne basische Eigenschaften, dagegen fähig, sich mit 1 Atom Sauerstoff, Schwefel oder 2 Atomen Chlor, Brom und Jod zu Verbindungen des fünfwerthigen Arsens zu vereinigen. Sie sind gewissermaassen einem zweiwerthigen Elemente, z. B. Quecksilber, vergleichbar. Wie dieses, nur noch leichter, treten sie mit den obigen elektronegativen Elementen zu gesättigten Verbindungen zusammen, z. B.:

$$(CH_3)_3As + O = (CH_3)_3AsO \text{ etc.}$$

Die von Baeyer entdeckten und in mancher Hinsicht interessanten Monomethylarsenverbindungen, sowie einige Arsine mit dem Radical Phenyl, welche unlängst von Michaëlis dargestellt sind, haben die Kenntniss über diese Körperclasse mehr und mehr erweitert.

Wie sich aus obigen Bemerkungen ergibt, kann man einige Arsenverbindungen von dem Arsenwasserstoff ableiten z. B.:

$$H_3As. \qquad (CH_3)_3As. \qquad (C_2H_5)_3As.$$

Die einfacher zusammengesetzten Arsine, welche durch Substitution eines oder zweier Wasserstoffatome aus Arsenwasserstoff entstehen, z. B. $\left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}As$ und $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\H\end{matrix}\right\}As$, welche also dem Methyl- und Dimethyl-Amin entsprechen würden, konnten bislang nicht dargestellt werden; wohl aber sind die correspondirenden Chlorverbindungen $\left.\begin{matrix}CH_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}\overset{'''}{As}$ und $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\Cl\end{matrix}\right\}\overset{'''}{As}$, genau bekannt, welche sich in ungezwungener Weise von dem Dreifach-Chlorarsen ableiten lassen. — Das Chlor kann in diesen Verbindungen sehr leicht durch andere elektronegative Atome ersetzt werden, z. B. durch Brom, Jod, Cyan, Sauerstoff etc.

Digitized by Google

Alle die Verbindungen, welche das dreiwerthige Arsen enthalten, werden leicht in solche des fünfwerthigen Arsens übergeführt, welche letztere in engstem Anschluss an jene abzuhandeln sind. Man kann viele der Körper, in welchen das fünfwerthige Arsen anzunehmen ist, mit der dreibasischen Arsensäure vergleichen, aus welcher durch Ersatz der Hydroxyle mittelst organischer Radicale Derivate entstehen, z. B.:

$$\underbrace{AsO\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}}_{\text{Arsensäure}}\quad \underbrace{AsO\begin{matrix}CH_3\\OH\\OH\end{matrix}}_{\text{Methylarsensäure}}\quad \underbrace{AsO\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\OH\end{matrix}}_{\text{Dimethylarsensäure}}\quad \underbrace{AsO\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}}_{\text{Trimethylarsinoxyd.}}$$

Diese Art der Ableitung erläutert sehr gut die Abhängigkeit der Basicität der Säuren von der Anzahl der, in die Arsensäure eingetretenen Radicale; man erkennt sofort, warum die Methylarsensäure zweibasisch, die Dimethylarsensäure einbasisch, das Trimethylarsinoxyd indifferenter Natur ist.

Die oben (vor. S.) erwähnten Arsoniumverbindungen, welche ebenfalls fünfwerthiges Arsen enthalten, lassen sich nicht direct mit einer anorganischen Arsen-Verbindung vergleichen, ebenso wenig das Kakodyl, $\begin{matrix}As(CH_3)_2\\As(CH_3)_2\end{matrix}$; man kennt weder ein Arsoniumjodür, H_4AsJ, noch einen Arsenwasserstoff von der Zusammensetzung As_2H_4; ein Analogon des letzteren ist wahrscheinlich der flüssige Phosphorwasserstoff, P_2H_4.

Ueber die Bildungsweisen aller Arsenverbindungen ist das Nähere bei ihrer Specialbeschreibung mitgetheilt.

Methylhaltige Arsenverbindungen.

Von den hierher gehörenden Körpern sind die Dimethylarsenverbindungen am längsten bekannt und am sorgfältigsten untersucht. Die Monomethylarsenverbindungen werden aus jenen dargestellt.

Methylarsenchlorid[1]), CH_3AsCl_2.

Dasselbe ist eine farblose, stark das Licht brechende, schwere und doch leicht bewegliche Flüssigkeit, in Wasser ziemlich löslich, ohne zersetzt zu werden; es siedet bei 133°. Sein Dampf greift die Schleimhäute furchtbar an, verursacht starke Anschwellungen des Gesichts und wirkt sehr giftig.

---

[1]) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. **105**, 265 u. **107**, 272.

Digitized by Google

Zur Darstellung des Methylarsenchlorids dient die **Kakodylsäure** oder Dimethylarsensäure (s. weiter unten). Dieselbe wird längere Zeit mit Salzsäuregas erwärmt und liefert so neben Chlormethyl und Wasser das Chlorid nach der Gleichung:

$$\underbrace{(CH_3)_2AsO(OH)}_{\text{Kakodylsäure.}} + 3\,HCl = CH_3Cl + 2\,H_2O + CH_3AsCl_2$$

Das über Kalk destillirte Product wird, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium, rectificirt. — Auch aus dem Kakodyltrichlorid (dem Chlorid der Kakodylsäure) kann das Methylarsenchlorid leicht dargestellt werden; jenes Trichlorid zerfällt beim Erwärmen auf 40^0 bis 50^0 geradeauf in Chlormethyl und Methylarsenchlorid:

$$(CH_3)_2AsCl_3 = CH_3Cl + CH_3AsCl_2.$$

Das Methylarsenchlorid vermag sich mit einem Molecül Chlor in der Kälte zu vereinigen; jedoch ist das, bei -10^0 entstehende Methylarsentetrachlorid, CH_3AsCl_4, so unbeständig, dass es schon bei 0^0 in Chlormethyl und Arsenchlorid zerfällt:

$$CH_3AsCl_4 = CH_3Cl + AsCl_3.$$

Wird **Schwefelwasserstoff** zu Methylarsenchlorid unter Wasser geleitet, so bildet sich **Methylarsensulfid** (s. unten). — Durch Behandeln mit kohlensaurem Kali entsteht **Methylarsenoxyd**, CH_3AsO; bei Destillation mit Kalihydrat Kakodyloxyd, jedenfalls aus dem zuerst gebildeten Methylarsenoxyd nach der Gleichung:

$$4\,CH_3AsO = As_2O_3 + \underbrace{[(CH_3)_2As]_2O}_{\text{Kakodyloxyd.}}$$

Ein dem Methylarsenchlorid entsprechendes **Methylarsenchlorobromid**, $CH_3AsClBr$, hat nicht in reinem Zustande dargestellt werden können; es entsteht ohne Zweifel durch Spaltung des Dimethylarsenchlordibromids (s. weiter unten) neben Brommethyl nach folgender Gleichung:

$$(CH_3)_2AsClBr_2 = CH_3AsClBr + CH_3Br.$$

Methylarsenjodid [1], CH_3AsJ_2.

Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben Nadeln, welche bei 25^0 schmelzen und beim Erhitzen über 200^0 unzersetzt verflüchtigt werden; in Wasser ist es kaum, in Alkohol, Aether und in Schwefelkohlenstoff leicht löslich.

Zur Darstellung des Methylarsenjodids wird eine wässerige Lösung des Methylarsenoxyds, CH_3AsO, mit Jodwasserstoff behandelt:

$$CH_3AsO + 2\,HJ = CH_3AsJ_2 + H_2O.$$

[1] Baeyer, Ann. Chem. Pharm. **107**, 285. Cahours, daselbst, **116**, 366.

Digitized by Google

Der gelbe Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt. — Aus dem weiter unten beschriebenen Kakodyljodür entsteht das Methylarsenjodid durch Erwärmen mit Jod, indem Jodmethyl abgespalten wird:

$$(CH_3)_2AsJ + J_2 = CH_3AsJ_2 + CH_3J.$$

Dass ferner Methylarsenjodid durch Einwirkung von Jod auf Kakodyl selbst entsteht, beruht auf der primären Bildung von Kakodyljodür. — Concentrirte Salzsäure führt das Methylarsenjodid in das entsprechende Chlorid (vor. S.) über.

Methylarsenoxyd [1], CH_3AsO.

Das Methylarsenoxyd, das Anhydrid der für sich unbekannten methylarsenigen Säure, $CH_3As(OH)_2$, setzt sich aus seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff in grossen Würfeln ab, welche bald matt, porcellanartig werden; es schmilzt bei 95° und ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. In Wasser löst es sich ziemlich reichlich, in Alkohol, sowie in Aether sehr leicht; sein Geruch erinnert an den von *Asa foetida.*

Zu seiner Darstellung zersetzt man Methylarsenchlorid (S. 730), welches sich unter Wasser befindet, mit kohlensaurem Kali; da mit der Kohlensäure Dämpfe des giftigen Chlorids entweichen, so muss man mit grösster Vorsicht operiren. Die eingedunstete Masse wird mit absolutem Alkohol extrahirt, die Lösung im Kohlensäurestrom zur Trockne gebracht, und der Rückstand aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Die Bildung des Oxyds ergibt sich aus der Gleichung:

$$CH_3AsCl_2 + COO_2K_2 = CO_2 + 2KCl + CH_3AsO.$$

Concentrirte Salzsäure regenerirt sofort das Chlorid:

$$CH_3AsO + 2HCl = CH_3AsCl_2 + H_2O.$$

Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, leicht reducirbare Metalloxyde etc. führen das Methylarsenoxyd in Methylarsensäure über (s. diese). — Mit Chlor, welches auf die Oberfläche der Lösung des Oxyds in Schwefelkohlenstoff geleitet wird, vereinigt sich dasselbe zu einer amorphen Masse, welche sich sofort zersetzt und nach ihren Spaltungsproducten, Chlormethyl und Arsenoxychlorid, als Methylarsenoxychlorid, CH_3AsOCl_2, aufzufassen ist:

$$CH_3AsOCl_2 = CH_3Cl + AsOCl.$$

Brom und Jod verhalten sich dem Chlor entsprechend; die entstehenden Niederschläge erleiden augenblicklich Zersetzung.

Dass bei der Destillation des Methylarsenoxyds mit Kali neben arseniger Säure Kakodyloxyd entsteht, ist schon oben S. 731 angegeben.

[1] Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 107, 281.

Digitized by Google

Methylarsensulfid[1]), CH_3AsS, die dem Methylarsenoxyd correspondirende Verbindung, setzt sich aus einem Gemisch von Alkohol und Schwefelkohlenstoff in glänzenden Blättchen oder Säulen ab; es löst sich gar nicht in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, leicht in Schwefelkohlenstoff, schmilzt bei 110°, erstarrt jedoch erst bei viel niedrigerer Temperatur; sein Geruch erinnert an *Asa foetida.*

Das Methylarsensulfid wird durch Zuleiten von Schwefelwasserstoff zu Methylarsenchlorid, welches sich unter Wasser befindet, leicht dargestellt; die resultirende, halb flüssige, bald erstarrende Masse wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Auch das Methylarsenoxyd wird in wässeriger Lösung durch längere Behandlung mit Schwefelwasserstoff in das Sulfid übergeführt. Beide Bildungsweisen werden durch folgende Gleichungen erläutert:

$$CH_3AsCl_2 + H_2S = 2HCl + CH_3AsS$$

$$CH_3AsO + H_2S = H_2O + CH_3AsS.$$

Die alkoholische Lösung des Methylarsensulfids fällt aus Metallsalzlösungen die betreffenden Schwefelmetalle.

Methylarsensäure[2]), $CH_3AsOO_2H_2$.

Diese zweibasische Säure krystallisirt in grossen Blättern, welche aus verzweigten Nadeln bestehen; sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. — Zu ihrer Darstellung digerirt man die wässerige Lösung des Methylarsenoxyds mit Quecksilberoxyd in der Wärme; es entsteht methylarsensaures Quecksilberoxydul:

$$CH_3AsO + 2HgO = CH_3AsOO_2Hg_2.$$

Dasselbe wird durch Barytwasser zerlegt, und, nach Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure, aus dem gebildeten Barytsalze durch vorsichtigen Zusatz der nöthigen Menge Schwefelsäure die Methylarsensäure frei gemacht. — Auch aus dem Methylarsenchlorid oder -jodid kann man mittelst Silberoxyds das Silbersalz der Methylarsensäure gewinnen.

Die Salze der letzteren krystallisiren gut. Methylarsensaurer Baryt, $CH_3AsOO_2Ba + 5H_2O$, wird in farblosen Nadeln aus der verdünnten wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt; das wasserfreie Salz wird durch Eindunsten der wässerigen Lösung als Krystallmehl erhalten, welches leicht durch Aufnahme von Wasser in Krystallnadeln übergeht. — Methylarsensaures Silber, $CH_3AsOO_2Ag_2$, bildet kleine, beim Erhitzen verpuffende Krystalle.

Als Chloride der Methylarsensäure sind das Methylarsenoxychlorid, CH_3AsOCl_2, und das Methylarsentetrachlorid, CH_3AsCl_4, zu betrachten; beide sind ausserordentlich unbeständig: sie zerfallen leicht in Chlormethyl und Arsenoxychlorid resp. Arsenchlorid (vergl. S. 731 u. 732).

---

[1]) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. **107**, 279. [2]) Derselbe, daselbst S. 289.

Digitized by Google

Dimethylarsen- oder Kakodyl-Verbindungen.

Von allen methylhaltigen Arsenverbindungen sind die Körper mit dem Radical Kakodyl oder Dimethylarsen, $(CH_3)_2As$, am vollständigsten untersucht. Das letztere fungirt, je nachdem Arsen drei- oder fünfwerthig ist, als ein- oder dreiwerthiges Radical.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Dimethylarsenverbindungen dient das durch Destillation eines Gemisches von arseniger Säure und essigsaurem Kali dargestellte Dimethylarsenoxyd oder Kakodyloxyd, $[(CH_3)_2As]_2O$ (s. weiter unten).

Dimethylarsenchlorid[1]), Kakodylchlorür, $(CH_3)_2AsCl$.

Dasselbe ist eine schwere farblose Flüssigkeit von betäubendem Geruch, deren Dampf stark corrodirend auf die Schleimhäute wirkt; in Wasser ist es nicht, in Alkohol ziemlich löslich. Sein Siedepunkt liegt etwas über 100°; die Dampfdichte entspricht der oben gegebenen Formel.

Das Dimethylarsenchlorid wird am zweckmässigsten durch Destillation des Dimethylarsenoxyd-Quecksilberchlorids, $[(CH_3)_2As]_2O \cdot 2\,HgCl_2$, mit rauchender Salzsäure dargestellt und zwar so, dass man Dimethylarsenoxyd (s. d.) mit der mehrfachen Menge Salzsäure mischt, einen Ueberschuss von gepulvertem Quecksilberchlorid zusetzt und dann destillirt. Das übergegangene Oel wird mit Aetzkalk behandelt und nach nochmaliger Destillation mittelst Chlorcalciums getrocknet.

Wird Dimethylarsenoxyd für sich mit Salzsäure erhitzt, so bildet sich neben dem Chlorid immer Dimethylarsenoxychlorid (s. dieses) in grosser Menge.

Durch langsame Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf Dimethylarsenchlorid bilden sich Krystalle, deren Zusammensetzung nicht bekannt ist; vielleicht entsteht das Oxychlorid, $(CH_3)_2AsOCl$. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt das Dimethylarsenchlorid mit fahler Flamme; im Sauerstoff erwärmt, explodirt dasselbe. — Ebenso heftig wirkt Chlor darauf ein; wird die Reaction dadurch gemässigt, dass auf die Oberfläche einer Schwefelkohlenstofflösung des Chlorids Chlor geleitet wird, so entsteht das weiter unten beschriebene Dimethylarsentrichlorid:

$$(CH_3)_2AsCl + Cl_2 = (CH_3)_2AsCl_3.$$

Wird Brom zu der Schwefelkohlenstofflösung gesetzt, so entsteht das höchst unbeständige Dimethylarsenchlorbromid $(CH_3)_2AsClBr_2$.

---

[1]) Bunsen, Ann. Chem. Pharm. 37, 31 u. Baeyer, daselbst, 107, 262.

Digitized by Google

Durch Kochen mit Wasser wird das Dimethylarsenchlorid zersetzt unter Bildung des sogenannten Dimethylarsenoxychlorids:

$$6\,(CH_3)_2AsCl + [(CH_3)_2As]_2O$$

(s. weiter unten).

Das Chloratom des Dimethylarsenchlorids kann durch verschiedene Agentien leicht entzogen werden. Durch Erhitzen mit Zink auf 100° entsteht das Dimethylarsen, Kakodyl, $[(CH_3)_2As]_2$, neben Chlorzink. Durch Behandeln mit Kalilauge wird Dimethylarsenoxyd, $[(CH_3)_2As]_2O$, neben Chlorkalium erzeugt.

Das Dimethylarsenchlorid bildet mit einigen Metallchloriden Doppelsalze und verhält sich darin ähnlich dem Chlorammonium.

Dimethylarsen-Kupferchlorür[1]), $[(CH_3)_2AsCl]_2 . Cu_2Cl_2$, bildet körnige Krystalle, welche an der Luft, sowie durch Kochen mit Wasser zersetzt werden; es entsteht durch Vermischen der alkoholischen Lösung von Dimethylarsenoxyd mit stark salzsaurem Kupferchlorür als voluminöser Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen mit Salzsäure und mit Wasser im Vacuum getrocknet wird.

Dimethylarsen-Platinchlorid[2]), $[(CH_3)_2AsCl]_2 . PtCl_4$, wird beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Platinchlorid und von Dimethylarsenchlorid als rother Niederschlag erhalten.

Diese Verbindung erleidet in heisser wässeriger Lösung eine bemerkenswerthe Umwandlung; aus der gelben Lösung scheiden sich Nadeln ab, welche die Zusammensetzung $C_4H_{14}As_2PtCl_2O_2$ besitzen, und ein Mol. Wasser enthalten, welches erst bei 164° entweicht. Die wasserfreie Verbindung kann bis auf 284° erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden; sie verhält sich, wie das Chlorid einer Platinbase, man hat die Verbindung Kakoplatylchlorür genannt. Jedoch besitzt der Körper eher saure Eigenschaften. Die beiden Chloratome sind leicht durch andere elektronegative Atome oder Radicale zu ersetzen. So entsteht durch Erwärmen mit Bromnatriumlösung das Bromür, $C_4H_{12}As_2PtBr_2O . H_2O$, welches glänzende, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln bildet. Das durch Jodkaliumlösung erzeugte Kakoplatyljodür fällt in gelben, feinen Schuppen nieder; es ist in Wasser schwer löslich.

Durch Zersetzung des Kakoplatylchlorürs mit schwefelsaurem resp. salpetersaurem Silber entstehen neben Chlorsilber die entsprechenden Verbindungen, welche in Nadeln krystallisiren. — Die überaus grosse Beständigkeit aller dieser Körper schliesst die Annahme aus, dass dieselben, wie z. B. das wasserfreie Kakoplatylchlorür, $[(CH_3)_2As]_2O . PtCl_2$, Doppelsalze sind; vielmehr kann man sich vorstellen, dass Platin in

---

[1]) Bunsen, Ann. Chem. Pharm. **42**, 22. [2]) Derselbe, daselbst S. 24 und Berzelius' Jahresber. **21**, 501 ff.

Digitized by Google

die nähere Zusammensetzung eingetreten ist, was durch die Formel $(PtO) \left\{ \begin{matrix} As(CH_3)_2 \\ As(CH_3)_2 \end{matrix} \right. Cl_2$ erklärt wird.

Dimethylarsenbromid[1]), Kakodylbromür, $(CH_3)_2AsBr$, ist ein gelbes Oel, dem Chlorid (S. 734) sehr ähnlich. Zu seiner Darstellung destillirt man Dimethylarsenoxyd-Quecksilberchlorid mit concentrirter Bromwasserstoffsäure. Auch durch directe Einwirkung von Brom auf Dimethylarsen kann dasselbe gewonnen werden:

$$[(CH_3)_2As]_2 + Br_2 = 2(CH_3)_2AsBr.$$

Das Verhalten des Dimethylarsenbromids ist dem des Chlorids analog; durch kochendes Wasser entsteht Dimethylarsenoxybromid:

$$6(CH_3)_2AsBr + [(CH_3)_2As]_2O;$$

durch Erhitzen mit Quecksilber auf 200 bis 300° gewinnt man Dimethylarsen neben Quecksilberbromür.

Dimethylarsenjodid[2]), Kakodyljodür, $(CH_3)_2AsJ$, ist ein leicht bewegliches Oel von hohem specif. Gewicht, in Wasser nicht, in Alkohol, auch in Aether leicht löslich; es siedet bei 160°, geht aber leicht mit Wasserdämpfen über und besitzt einen ekelerregenden Geruch. — Zu seiner Darstellung destillirt man Dimethylarsenoxyd mit concentrirter Jodwasserstoffsäure:

$$[(CH_3)_2As]_2O + 2HJ = H_2O + 2(CH_3)_2AsJ.$$

Das übergegangene Oel, welches wegen seines Gehaltes an krystallinischem Dimethylarsenoxyjodid leicht erstarrt, wird zur Zerstörung des letzteren noch einmal mit Jodwasserstoff destillirt, dann mittelst Aetzkalks von Säure befreit und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium im Kohlensäurestrom rectificirt.

Dimethylarsenjodid entsteht auch durch directe Vereinigung von Arsendimethyl mit Jod, sowie durch Behandeln des ersteren mit Jodäthyl oder Jodmethyl neben Arsoniumverbindungen (s. S. 738 und weiter unten).

In seinem Verhalten zeigt das Jodid sich ganz dem Chlorid und Bromid analog. Mit Quecksilberchloridlösung behandelt, geht dasselbe in Dimethylarsenoxyd-Quecksilberchlorid über.

Dimethylarsenfluorid[3]), Kakodylfluorür, $(CH_3)_2AsF$, welches durch Destillation von Dimethylarsenoxyd-Quecksilberchlorid mit concentrirter Flusssäure erzeugt wird, geht dabei als eine schwere, in Wasser unlösliche, aber durch dieses zersetzliche Flüssigkeit über, welche widerlich riecht und Glas corrodirt.

---

[1]) Bunsen, Ann. Chem. Pharm. **37**, 38; auch **42**, 26. [2]) Derselbe, daselbst **37**, 35. [3]) Derselbe, daselbst S. 38.

Digitized by Google

Dimethylarsencyanid[1]), Kakodylcyanür, $(CH_3)_2AsCN$, bildet grosse, glänzende und sublimirbare Prismen, welche bei 33° schmelzen; es siedet bei 140° und besitzt die normale Dampfdichte 4,63 (berechnet 4,55). In Wasser ist das Cyanid kaum, in Alkohol, sowie in Aether, leicht löslich. Seine höchst giftigen Eigenschaften erschweren das Arbeiten mit dieser Verbindung ausserordentlich, da geringe Mengen seines Dampfes schon Bewusstlosigkeit bewirken können.

Das Dimethylarsencyanid wird durch Destillation von Dimethylarsenoxyd mit concentrirter Blausäure dargestellt; das mit den Wasserdämpfen übergehende, bald erstarrende Oel wird nach dem Trocknen durch Rectification im Kohlensäurestrom und durch Umkrystallisiren gereinigt. — Auch durch Erwärmen von unreinem, kakodylhaltigem Dimethylarsenoxyd mit einer concentrirten Cyanquecksilberlösung wird unter Abscheidung von Quecksilber Dimethylarsencyanid gebildet:

$$[(CH_3)_2As]_2 + Hg(CN)_2 = 2(CH_3)_2AsCN + Hg.$$

Gleichzeitig wird auch das Dimethylarsenoxyd zersetzt im Sinne der Gleichung:

$$[(CH_3)_2As]_2O + Hg(CN)_2 = 2(CH_3)_2AsCN + HgO.$$

Das entstehende Quecksilberoxyd führt einen Theil des Dimethylarsenoxyds in Kakodylsäure über (s. diese S. 742). Bemerkenswerth ist, dass reines Kakodyloxyd mit Cyanquecksilber kein Dimethylarsencyanid liefert.

Dimethylarsen[2]), Kakodyl, $[(CH_3)_2As]_2$.

Dasselbe ist in der rauchenden Flüssigkeit Cadet's (s. folg. S.) enthalten; von Bunsen wurde es zuerst in reinem Zustande dargestellt. — Das Dimethylarsen ist bei gewöhnlicher Temperatur eine klare, stark das Licht brechende Flüssigkeit, welche bei 170° siedet; bei — 6° erstarrt es zu rectangulären Prismen. In Wasser ist dasselbe nicht, in Alkohol und in Aether leicht löslich. Die obige Molecularformel ist durch seine Dampfdichte erhärtet. — Wegen seiner ausserordentlich grossen Oxydirbarkeit müssen alle Operationen bei vollkommenem Luftabschlusse vorgenommen werden.

Zur Darstellung des Dimethylarsens, welche wegen der leichten Zersetzbarkeit desselben recht schwierig ist, digerirt man dünne, blanke Zinkblechschnitzel mit trocknem Dimethylarsenchlorid bei etwa 100° in einem kleinen, mit Kohlensäure gefüllten Apparat (über dessen Construction s. Bunsen's Abhandlung S. 29). Das Zink löst sich auf; das Product ist eine weisse, feste Salzmasse, aus welcher durch ausgekochtes Wasser das entstandene Chlorzink entfernt wird, während Dimethylarsen zurückbleibt. Dasselbe wird sorgfältig getrocknet, wiederholt mit Zink

[1]) Bunsen, Ann. Chem. Pharm. 37, 23 ff. [2]) Derselbe, daselbst 42, 25 ff.

Digitized by Google

digerirt und dann mit Wasser behandelt; schliesslich wird es im Kohlensäurestrom rectificirt. Das Dimethylarsen kann endlich durch Krystallisiren bei niederer Temperatur rein gewonnen werden.

Statt des Zinks können auch andere Metalle, wie Zinn, Eisen und Quecksilber, jedoch mit weniger gutem Erfolg, angewandt werden.

In geringen Mengen entsteht ferner das Dimethylarsen bei der Einwirkung [1]) von Jodmethyl auf Arsennatrium neben Trimethylarsin (s. dieses). Endlich ist dasselbe immer in dem rohen Alkarsin (s. unten) enthalten.

Das Dimethylarsen ist durch ausserordentlich grosse Reactionsfähigkeit ausgezeichnet. Bei sehr spärlichem Luftzutritt entsteht durch Oxydation Dimethylarsenoxyd und Dimethylarsensäure; bei reichlichem Zutreten von Luft entzündet es sich und liefert arsenige Säure, Kohlensäure und Wasser als Verbrennungsproducte. — Eine eigenthümliche Verbindung, Erythrarsin [2]), entsteht, wenn Sauerstoff zu Dimethylarsen so langsam geleitet wird, dass keine Entzündung eintritt.

Das Erythrarsin, welches auch durch Zerlegen von Dimethylarsenoxyd in glühenden Röhren erzeugt wird, ist ein rothes amorphes Pulver mit Stahlglanz, gewöhnlich mit Arsen verunreinigt; seiner muthmaasslichen Zusammensetzung entspricht die Formel $As_6(CH_3)_4O_3$. — Wie mit Sauerstoff, so vereinigt sich das Dimethylarsen auch mit Schwefel zu Dimethylarsensulfid resp. -disulfid (s. diese). — Chlor wirkt sehr heftig ein, bei gemässigter Reaction entsteht Dimethylarsenchlorid, resp. -trichlorid; analog verhalten sich Brom und Jod. — Salpetersäure führt das Dimethylarsen in salpetersaures Dimethylarsenoxyd über.

Mit den Chlorüren, Bromüren oder Jodüren von Alkoholradicalen tritt Dimethylarsen derart in Wirkung, dass neben den Chloriden, Bromiden etc. der Arsoniumverbindungen (s. diese) die Chloride etc. von Dimethylarsen entstehen, z. B:

$$[(CH_3)_2As]_2 + 2\,C_2H_5Cl = \underbrace{(CH_3)_2(C_2H_5)_2AsCl}_{\text{Dimethyldiäthylarsoniumchlorid.}} + (CH_3)_2AsCl$$

Wird Dimethylarsen in einem Gefäss über Quecksilber stark, auf 400° bis 500°, erhitzt, so zerfällt es in Arsen und ein Gemenge von 2 Vol. Grubengas und 1 Vol. Aethylen nach der Gleichung:

$$[(CH_3)_2As]_2 = As_2 + 2\,CH_4 + C_2H_4.$$

Dimethylarsenoxyd [3]), Kakodyloxyd, Alkarsin, $[(CH_3)_2As]_2O$.

Dasselbe wurde in unreinem Zustande von Cadet 1760, von Bunsen als „Parakakodyloxyd" rein dargestellt und untersucht; es ist als Ausgangsmaterial zur Darstellung aller Dimethylarsenverbindungen von besonderer Wichtigkeit.

[1]) Cahours u. Riche, Ann. Chem. Pharm. 92, 361. [2]) Derselbe, daselbst 42, 41. [3]) Derselbe, daselbst 37 6. ff. u. 42, 15. Bunsen unterschied zwei isomere Kakodyloxyde.

Digitized by Google

Das Dimethylarsenoxyd ist ein helles, in Wasser nicht, in Alkohol sowie in Aether leicht lösliches Oel von widrigem Geruch; bei — 25° erstarrt es krystallinisch, gegen 150° siedet es unverändert; seine Dampfdichte entspricht der obigen Formel. Sein specif. Gewicht bei 15° ist 1,462. Die Dämpfe der Verbindung besitzen keine nachhaltige giftige Wirkung, wenn sie auch in hohem Grade Uebelkeit erregen.

Zur Darstellung des Dimethylarsenoxyds unterwirft man ein Gemenge gleicher Theile arseniger Säure und entwässerten essigsauren Kalis (am besten in Portionen von 1,5 Kg) der Destillation; man erhitzt die Retorte im Sandbade und leitet die Dämpfe durch ein Kühlrohr in eine Vorlage unter Wasser; die dabei auftretenden giftigen Gase müssen dann durch ein Abzugsrohr ins Freie geleitet werden. Das Product, ein an der Luft rauchendes und entzündliches Oel, welches früher als „rauchende Flüssigkeit Cadet's" bezeichnet wurde, muss unter Vermeidung von Luftzutritt von dem aufschwimmenden Wasser getrennt werden, und wird sodann in der früher S. 734 beschriebenen Weise mit Salzsäure und Quecksilberchlorid in Dimethylarsenchlorid übergeführt. Aus diesem wird das reine [1]) Dimethylarsenoxyd dargestellt und zwar so, dass man zu dem, unter Wasser befindlichen Chlorid Kalilauge setzt und gelinde erwärmt; das nach der Gleichung

$$2(CH_3)_2AsCl + 2KOH = 2KCl + [(CH_3)_2As]_2O + H_2O$$

entstandene Dimethylarsenoxyd wird mit Wasserdämpfen überdestillirt.

Die Entstehung desselben durch Destillation von essigsaurem Kali mit arseniger Säure wird durch folgende Gleichung erläutert:

$$4CH_3COOK + As_2O_3 = [(CH_3)_2As]_2O + 2COO_2K_2 + 2CO_2.$$

Das Rohproduct enthält immer wechselnde Mengen Dimethylarsen, daher es an der Luft stark raucht, ja sogar sich entzünden kann. Das reine Oxyd, identisch mit Bunsen's Parakakodyloxyd, raucht nicht, wird aber bei Zutritt von Luft allmälig in Kakodylsäure übergeführt; die gleiche Umwandlung bewirkten leicht reducirbare Metalloxyde, z. B. Quecksilberoxyd, sowie auch Salpetersäure. — Die Haloïde wirken heftig auf das Dimethylarsenoxyd ein, durch Chlor und Brom erfolgt Entzündung; Jod löst sich darin auf unter Bildung einer krystallisirenden Verbindung.

Durch Destillation mit concentrirter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure entsteht neben dem Dimethylarsenchlorid oder -bromid vorwiegend Dimethylarsenoxychlorid resp. -bromid (s. unten), durch Erhitzen mit Jodwasserstoff dagegen Dimethylarsenjodid (S. 736).

Wird trockne Salzsäure in das Oxyd eingeleitet, so entstehen unter starker Wärmeentwickelung zwei Schichten, von denen die obere Chlorkakodyl, die untere vermuthlich ein wasserhaltiges Dimethylarsenchlorid ist.

---

[1]) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 107, 282, Anmerkung.

Digitized by Google

Anderen Säuren gegenüber verhält sich das Dimethylarsen wie eine schwache Base, indem es salzartige Verbindungen bildet; die Zusammensetzung derselben ist noch nicht ermittelt. Das durch Behandeln mit Schwefelsäure entstehende schwefelsaure Dimethylarsenoxyd krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln, reagirt sauer und riecht widerlich. Durch verdünnte Salpetersäure gewinnt man ein dickflüssiges Oel, welches durch Erwärmen in Kakodylsäure umgewandelt wird. Die Salpetersäure ist darin nur lose gebunden, denn durch Zusatz von salpetersaurem Silber [1]) erhält man die Doppelverbindung

$$[(CH_3)_2As]_2O \ . \ 2AgONO_2$$

als körnigen, aus mikroskopischen Octaëdern bestehenden Niederschlag.

Die Verbindung des Dimethylarsenoxyds mit Quecksilberchlorid [2]), $[(CH_3)_2As]_2O \ . \ 2HgCl_2$, ist besonders charakteristisch; sie krystallisirt in glänzenden Schuppen oder bei langsamer Abscheidung in rhombischen Tafeln, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer (1 Thl. erfordert 476 Thle.), in heissem leicht löslich, bei längerem Kochen tritt jedoch Zersetzung ein; auch in heissem Alkohol löst sich die Verbindung leicht. — Zur Darstellung derselben vermischt man die alkoholischen Lösungen von Dimethylarsenoxyd und Quecksilberchlorid. Da auch das Dimethylarsenchlorid beim Behandeln mit Quecksilberchlorid die obige Verbindung liefert, so kann man zweckmässig die „rauchende Flüssigkeit Cadet's" mit concentrirter Salzsäure und Sublimat digeriren; die sich ausscheidenden Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Dass durch Erhitzen der Doppelverbindung mit concentrirter Chlor- resp. Bromwasserstoffsäure Dimethylarsenchlorid resp. -bromid entsteht, ist schon oben angegeben. — Durch Behandeln der Verbindung mit Kalilauge bildet sich zuerst Quecksilberoxyd, welches auf Dimethylarsenoxyd unter Bildung von Kakodylsäure einwirkt; das hierbei durch Reduction erzeugte Quecksilber führt sodann den noch vorhandenen Sublimat in Calomel über.

Das der obigen Doppelverbindung correspondirende Dimethylarsenoxyd-Quecksilberbromid, $[(CH_3)_2As]_2O \ . \ 2HgBr_2$, wird, wie jene, dargestellt und als krystallinisches Pulver erhalten.

Als Doppelverbindungen des Kakodyloxyds sind das schon früher erwähnte Oxychlorid resp. Oxybromid und Oxyjodid zu betrachten:

Dimethylarsenoxychlorid [3]), $[(CH_3)_2As]_2O \ . \ 6(CH_3)_2AsCl$, ist eine an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei 109° siedet. Die Dampfdichte, welche 5,46 beträgt, liefert den Beweis, dass die Verbindung nicht als solche im Dampfzustand existirt, sondern in ihre Componenten zerfällt. — Sie entsteht durch wiederholte Destillation von Dimethylarsen-

[1]) Bunsen, Ann. Chem. Pharm. 42, 19. [2]) Derselbe, daselbst 37, 41. [3]) Derselbe, daselbst 37, 49; als „basisches Chlorkakodyl" beschrieben.

Digitized by Google

oxyd mit mässig concentrirter Salzsäure, sowie auch durch längeres Kochen des Dimethylarsenchlorids mit Wasser. Das über Kreide destillirte Product wird nach dem Trocknen mit Chlorcalcium noch im Kohlensäurestrom rectificirt. — Das entsprechende Dimethylarsenoxybromid wird auf dieselbe Weise dargestellt; es ist eine gelbliche, rauchende Flüssigkeit. — Dimethylarsenoxyjodid [1], $[(CH_3)_2As]_2O . 6(CH_3)_2AsJ$, bildet rhombische, unter 100⁰ schmelzende Tafeln, welche im Wasser gar nicht, in heissem Alkohol leicht löslich sind; dasselbe raucht stark an der Luft, entzündet sich sogar zuweilen. — Das Oxyjodid kann durch Zusammenbringen von Dimethylarsenoxyd und -jodid und nachherigen Zusatz von Wasser gewonnen werden; es entsteht auch neben Dimethylarsenjodid (s. S. 736) durch Destillation von Kakodyloxyd mit Jodwasserstoff; die in dem Oel enthaltenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt oder können auch in einer Kohlensäureatmosphäre rectificirt werden.

Dimethylarsensulfid [2], Kakodylsulfür, $[(CH_3)_2As]_2S$.

Diese dem Dimethylarsenoxyd entsprechende Schwefelverbindung ist eine schwere, farblose, in Wasser nicht, in Alkohol und in Aether sehr leicht lösliche Flüssigkeit, welche bei — 40⁰ noch nicht erstarrt und im Kohlensäurestrom unzersetzt zu destilliren ist; an der Luft erwärmt, entzündet sie sich. Der Geruch derselben erinnert an Mercaptan und zugleich an Kakodyl.

Das Dimethylarsensulfid wird durch mehrmalige Destillation von Dimethylarsenchlorid oder -oxyd mit einer Lösung von Bariumsulfhydrat als Oel gewonnen, welches, von anhaftendem Schwefelwasserstoff durch Digeriren mit kohlensaurem Blei befreit, nach dem Trocknen mittelst Chlorcalciums in einer Kohlensäureatmosphäre rectificirt wird. Bei allen diesen Operationen hat man den Zutritt von Luft sorgfältig zu vermeiden. — Das Sulfid entsteht auch unter Abscheidung von Schwefel durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässerige Lösung von Kakodylsäure:

$$2(CH_3)_2AsOOH + 3H_2S = [(CH_3)_2As]_2S + 4H_2O + S_2.$$

Das Dimethylarsensulfid wird durch den Sauerstoff der Luft in Kakodylsäure unter gleichzeitiger Bildung von Dimethylarsendisulfid (s. folg. S.) übergeführt. Letzteres wird durch directe Vereinigung des Sulfids mit Schwefel erzeugt; Selen wird ebenfalls von dem Dimethylarsensulfid aufgenommen.

Durch Einwirkung von Salzsäure wird aus dem Sulfid Dimethylarsenchlorid regenerirt, durch Schwefelsäure entsteht schwefelsaures Kakodyloxyd. — Beim Zusammenbringen der alkoholischen Lösung von Dimethylarsensulfid mit salpetersaurem Kupferoxyd krystallisirt die Verbindung $[(CH_3)_2As]_2S . 3CuS$ in glänzenden Octaëdern aus.

---

[1]) Bunsen, Ann. Chem. Pharm. **37**. 54. [2]) Derselbe, daselbst **37**, 16.

Digitized by Google

Dimethylarsendisulfid[1]), Kakodylsulfid, $[(CH_3)_2As]_2S_2$, krystallisirt aus Alkohol in grossen, wasserhellen, rhombischen Tafeln von widrigem Geruch, welche bei 50° schmelzen und, höher erhitzt, Zersetzung erleiden. In Wasser ist dasselbe gar nicht, in Aether kaum, in Alkohol, auch in Salzsäure, leicht löslich. — Zu seiner Darstellung wird das Dimethylarsensulfid mit der berechneten Menge Schwefelblumen erwärmt; beim Erkalten der entstehenden Lösung scheidet sich das Disulfid in Schuppen aus, und wird aus Alkohol umkrystallisirt. — Dasselbe wird auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Kakodylsäurelösung gewonnen; bei Anwendung einer wässerigen Lösung entsteht das Monosulfid (s. vor. S.), welches, in Alkohol gelöst, durch Aufnahme von Schwefel in Disulfid übergeht. — Dass letzteres aus jenem auch durch Oxydation gebildet wird, ist oben erwähnt.

Das eine Schwefelatom wird dem Disulfid leicht entzogen; Quecksilber führt die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur in Dimethylarsensulfid, bei 200° in Dimethylarsen über. — Oxydationsmittel, z. B. Salpetersäure, Bleisuperoxyd, wandeln das Disulfid in Kakodylsäure um. — Durch Vermischen desselben mit alkoholischen Metallsalzlösungen erhält man Fällungen von thiokakodylsauren Salzen (s. Thiokakodylsäure).

Ein drittes Sulfid[2]), vielleicht Dimethylarsentrisulfid, scheint noch zu bestehen; man gewinnt nämlich durch Auflösen eines Mol. Schwefel in 1 Mol. Dimethylarsensulfid Krystalle, welche jedoch leicht unter Abspaltung von Schwefel zerlegt werden.

Dimethylarsenselenid[3]), $[(CH_3)_2As]_2Se$, dem Sulfid correspondirend, ist eine gelbliche, penetrant riechende Flüssigkeit von hohem Siedepunkte, mit Wasserdämpfen destillirbar; in Wasser ist sie nicht, in Alkohol leicht löslich. — Die Darstellung der Verbindung ist analog der des Sulfids; sie gelingt durch wiederholte Destillation von Dimethylarsenchlorid mit einer wässerigen Lösung von Selennatrium. Die Reinigung des, vor Luftzutritt zu schützenden Products geschieht genau so, wie die des Sulfids (vor. S.).

Dimethylarsensäure[4]), Kakodylsäure (Alkargen), $(CH_3)_2\overset{v}{As}OOH$.

Diese einbasische Säure, auf deren Entstehung wiederholt hingewiesen ist, krystallisirt aus Alkohol in schiefen, rhombischen, zerfliesslichen Säulen, welche in Wasser sehr leicht mit saurer Reaction löslich sind; sie ist geruchlos, nicht giftig. Bei 200° schmilzt sie; die flüssige Masse erstarrt aber erst gegen 90°; über 200° erhitzt, erleidet sie Zersetzung.

---

[1]) Bunsen, Ann. Chem. Pharm. **46**, 16; nach Bunsen als Doppelverbindung: $[(CH_3)_2As]_2S + [(CH_3)_2As]_2S_3$ zu betrachten. [2]) Derselbe, daselbst **46**, 22. [3]) Daselbst **37**, 21. [4]) Daselbst **46**, 2 ff.

Digitized by Google

Zur Darstellung der Kakodylsäure trägt man allmälig zu Dimethylarsenoxyd, welches sich unter Wasser befindet, Quecksilberoxyd unter Vermeidung eines Ueberschusses ein. Dasselbe wird zu Quecksilber reducirt; etwa entstandenes dimethylarsensaures Quecksilberoxydul kann durch Zusatz von Kakodyloxyd zersetzt werden. Die Reaction wird durch folgende Gleichung erläutert:

$$[(CH_3)_2As]_2O + 2HgO + H_2O = 2(CH_3)_2AsOOH + Hg_2.$$

Die, durch Eindunsten der vom Quecksilber abgegossenen Lösung, erhaltenen Krystalle werden aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Auch andere leicht reducirbare Metalloxyde, wie Silber- und Goldoxyd bewirken die Umwandlung des Kakodyloxyds in die Säure. (Ueber die anderen Entstehungsweisen der letzteren vergl. S. 738, 739 u. ff.

Die Dimethylarsensäure ist Oxydationsmitteln gegenüber durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet; sie wird von rauchender Salpetersäure, sowie von Königswasser nicht verändert. Beim Erhitzen mit trockner Chromsäure erfolgt jedoch Zersetzung unter Explosion.

Starke Reductionsmittel führen dieselbe in Verbindungen des dreiwerthigen Arsens über; durch Erhitzen mit phosphoriger Säure wird Kakodyloxyd gebildet, welches auch beim Kochen der wässerigen Säurelösung mit Zink neben dimethylarsensaurem Zink erzeugt wird. Zinnchlorür führt die Säure in Dimethylarsenchlorid über. — Fünffach-Chlorphosphor[1]) wirkt sehr heftig auf Dimethylarsensäure ein; glatter verläuft die Reaction, wenn die Säure zuvor in absolutem Aether gelöst wird. Das Product derselben, Dimethylarsentrichlorid, scheidet sich in höchst unbeständigen Blättchen ab; es wird nach folgender Gleichung gebildet:

$$(CH_3)_2AsOOH + 2PCl_5 = (CH_3)_2AsCl_3 + 2POCl_3 + HCl.$$

Demnach ist das Trichlorid als Dimethylarsensäurechlorid zu betrachten (über seine Eigenschaften etc. s. unten).

Wird Dimethylarsensäure in concentrirter Salzsäure gelöst und über Schwefelsäure und Aetzkalk eingedunstet, so erhält man die von Bunsen „basisches Kakodylsuperchlorid“ genannte Verbindung, der die wahrscheinliche Zusammensetzung, $(CH_3)_2As(OH)_2Cl$, zukommt (s. weiter unten). Wirkt Salzsäuregas in der Wärme auf Kakodylsäure ein, so bildet sich, neben Chlormethyl, Methylarsenchlorid (s. S. 731). Concentrirte wässerige Brom- resp. Fluorwasserstoffsäure verhalten sich genau der Salzsäure entsprechend.

Salze der Dimethylarsensäure[2]). Dieselben sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren meistens schwierig. Schwefelwasserstoff führt sie in thiokakodylsaure Salze über. — Die Alkalisalze werden in zerfliesslichen Nadelaggregaten erhalten. Dimethylarsensaures Silber,

---

[1]) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. **107**, 263. [2]) Bunsen, das. **46**, 12 ff.

Digitized by Google

$(CH_3)_2AsOOAg$, wird durch Eindampfen der wässerigen Säurelösung mit überschüssigem Silberoxyd und Behandeln des Rückstandes mit heissem Alkohol aus letzterem in concentrisch gruppirten Nadeln gewonnen. Eine Doppelverbindung dieses Salzes mit salpetersaurem Silber entsteht beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Kakodylsäure und salpetersaurem Silber; sie bildet glänzende Blättchen von der Zusammensetzung: $(CH_3)_2AsOOAg \,.\, NO_2OAg$. Ein saures Silbersalz,

$$(CH_3)_2AsOOAg \,.\, 2\,(CH_3)_2AsOOH,$$

entsteht durch Eindampfen der wässerigen Säurelösung mit kohlensaurem Silber; aus dem Rückstande erhält man dasselbe in Nadeln.

Dimethylarsensaures Quecksilberoxyd, durch Auflösen von Quecksilberoxyd in wässeriger Säure darzustellen, bildet wollige Nadeln; beim Eindampfen seiner Lösung entstehen leicht basische Salze. — Eine Verbindung von der Zusammensetzung $(CH_3)_2AsOOH \,.\, HgCl_2$ wird beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Kakodylsäure und Sublimat in glänzenden Schuppen gewonnen; in Alkohol ist dieselbe schwer, in Wasser leicht löslich.

Thiodimethylarsensäure [1], Thiokakodylsäure, $(CH_3)_2AsSSH$.

Von dieser der Dimethylarsensäure entsprechenden Thiosäure, welche in freiem Zustande nicht bekannt ist, sind mehrere Metallsalze dargestellt. Dieselben entstehen, wie oben schon erwähnt, durch Zusammenbringen von Dimethylarsendisulfid mit Metallsalzen oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in kakodylsaure Salze.

Thiokakodylsaures Blei, $[(CH_3)_2AsS]_2S_2Pb$, wird beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von essigsaurem Blei und Dimethylarsendisulfid in glänzenden Schuppen erhalten wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$2\,[(CH_3)_2As]_2S_2 + (CH_3COO)_2Pb = [(CH_3)_2AsS]_2S_2Pb + \underbrace{2\,(CH_3)_2AsO(CH_3CO)}_{\text{Essigsaures Kakodyloxyd}}$$

Thiokakodylsaures Gold, $(CH_3)_2AsSSAu$, und das Kupferoxydulsalz, $[(CH_3)_2AsS]_2S_2Cu_2$, werden auf analoge Weise bei Anwendung von Goldchlorid, resp. salpetersaurem Kupferoxyd, als amorphe unlösliche gelbliche Pulver gewonnen. Das Wismuth- und Antimonsalz der Thiokakodylsäure sind krystallinisch.

Dimethylarsentrichlorid [2], Kakodylsuperchlorid, $(CH_3)_2AsCl_3$.

Diese Verbindung, das Chlorid der Dimethylarsensäure, (vergl. vor. S.) krystallisirt aus absolutem Aether in durchsichtigen Säulen, welche durch

[1] Bunsen, Ann. Chem. Pharm. 46, 23 ff. [2] Bunsen, daselbst 46, 29 u. Baeyer, 107, 263 u. 266.

Digitized by Google

Alkohol und Wasser zersetzt werden. Zur Darstellung desselben leitet man am zweckmässigsten Chlor auf die Oberfläche einer Lösung von Dimethylarsenchlorid in Schwefelkohlenstoff (vergl. S. 734). — Aus Kakodylsäure erhält man das Trichlorid durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor. Die nach der ersteren Methode gewonnenen Krystalle scheinen beständiger zu sein.

Das Dimethylarsentrichlorid zerfällt schon durch Erwärmen auf 40° in Chlormethyl und Methylarsenchlorid (S. 731). Wasser, im Ueberschuss zugesetzt, bildet Kakodylsäure; an feuchter Luft wird das Trichlorid in die Verbindung $(CH_3)_2As(OH)_2Cl$ übergeführt:

$$(CH_3)_2AsCl_3 + 2H_2O = 2HCl + (CH_3)_2As(OH)_2Cl.$$

Derselbe Körper entsteht durch die Einwirkung absoluten Alkohols neben Chloräthyl:

$$(CH_3)_2AsCl_3 + 2C_2H_5OH = (CH_3)_2As(OH)_2Cl + 2C_2H_5Cl.$$

Dieses Chlorid, welches auch durch Behandeln der Kakodylsäure mit Salzsäure entsteht (S. 743), ist von Bunsen[1]) als basisches Kakodylsuperchlorid von der Zusammensetzung:

$$2(CH_3)_2AsCl_3 + 2[(CH_3)_2As]_2O$$

beschrieben worden.

Es bildet blättrige, höchst zerfliessliche Krystalle, welche durch Wasser sofort in Kakodylsäure umgewandelt werden:

$$(CH_3)_2As(OH)_2Cl + H_2O = HCl + (CH_3)_2AsOOH + H_2O.$$

Schon unterhalb 100° zerfällt dieses Chlorid in Chlormethyl, arsenige Säure, Dimethylarsenoxyd und Methylarsenchlorid.

Die Brom- und Fluor-Verbindungen[2]), welche dem obigen Chlorid entsprechen, $(CH_3)_2As(OH)_2Br$ und $(CH_3)_2As(OH)_2F$, sind aus Dimethylarsensäure mit Brom- resp. Fluorwasserstoffsäure dargestellt. Beide gleichen in ihrem Verhalten dem Chlorid vollständig. Das Bromid ist ein neutral reagirender Syrup, das Fluorid krystallisirt in Prismen.

Das dem Dimethylarsentrichlorid entsprechende Chlordibromid, $(CH_3)_2AsClBr_2$, wird durch Zusatz von Brom zu einer Schwefelkohlenstofflösung des Dimethylarsenchlorids als gelber krystallinischer Niederschlag erhalten. Die Verbindung ist sehr unbeständig und zerfällt leicht in Chlormethyl und ein Oel, dessen Siedepunkt nicht constant ist, wahrscheinlich Methylarsenchlorobromid (s. S. 731).

Das Dimethylarsentrijodid[3]), welches durch Vereinigung von Dimethylarsenjodid mit einem Mol. Jod entsteht, ist nicht näher beschrieben; es zerfällt beim Erhitzen im Sinne folgender Gleichung:

$$(CH_3)_2AsJ_3 = CH_3J + CH_3AsJ_2.$$

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 46, 30. [2]) Bunsen, daselbst 46, 41 u. 45. [3]) Cahours, daselbst 122, 217.

Digitized by Google

$$\text{Trimethylarsin, } \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} As.$$

Diese Verbindung, welche dem Trimethylamin ihrer Zusammensetzung nach entspricht, sich jedoch in ihren Reactionen keineswegs gleich verhält, ist eine gegen 70° siedende Flüssigkeit. Zu ihrer Darstellung [1]) ist folgende Methode besonders geeignet: Die weiter unten beschriebenen Doppelsalze des Tetramethylarsoniumjodids mit Jodzink oder Jodcadmium, welche durch Erhitzen von Arsen-Zink oder Arsen-Cadmium mit Jodmethyl auf 180° zu gewinnen sind, werden mit Kalilauge eingedampft; beim stärkeren Erhitzen destillirt das Trimethylarsin über. — Dasselbe kann auch durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Arsenchlorid [2]) oder auf Dimethylarsenjodid (S. 736) dargestellt werden; erstere Reaction wird durch folgende Gleichung erläutert:

$$3\,(CH_3)_2Zn + 2\,AsCl_3 = 3\,ZnCl_2 + 2\,(CH_3)_3As.$$

Ferner entsteht Trimethylarsin [3]) bei Behandlung von Arsennatrium mit Jodmethyl neben anderen Producten (vergl. folg. S.).

Das Trimethylarsin vermag nicht mit Säuren Salze zu bilden, dagegen vereinigt es sich direct mit Sauerstoff, Schwefel, Brom und Jod zu krystallisirenden Verbindungen, welche nicht näher untersucht sind. Sie sind analog den aus Triäthylarsin gewonnenen Körpern zusammengesetzt (s. weiter unten). Das Jodid, $(CH_3)_3AsJ_2$, zerfällt beim Erhitzen in Jodmethyl und Dimethylarsenjodid.

Tetramethylarsoniumverbindungen.

Tetramethylarsoniumoxydhydrat [4]), $(CH_3)_4AsOH$, auch Arsenmethyliumoxydhydrat genannt.

Dasselbe wird durch Eindunsten seiner wässerigen Lösung im Vacuum in zerfliesslichen Tafeln erhalten, reagirt stark alkalisch und bildet Salze, welche schwer krystallisiren. Gleich dem Tetramethylammoniumoxydhydrat (S. 18) wird die Arsoniumverbindung durch Zersetzen der wässerigen Lösung des unten beschriebenen Tetramethylarsoniumjodürs mit Silberoxyd dargestellt.

Tetramethylarsoniumbromür, $(CH_3)_4AsBr$, entsteht durch Einwirkung von Brommethyl auf Dimethylarsen neben Dimethylarsenbromid (S. 736) nach der Gleichung:

$$[(CH_3)_2As]_2 + 2\,CH_3Br = (CH_3)_4AsBr + (CH_3)_2AsBr.$$

[1]) Cahours, Ann. Chem. Pharm. 122, 200. [2]) Cahours u. A. W. Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1855, 538. [3]) Cahours u. Riche, Ann. Chem. Pharm. 92, 361. [4]) Cahours u. Riche, daselbst 92, 361.

Digitized by Google

Das Bromür bildet zerfliessliche Krystalle. — Tetramethylarsoniumjodür, $(CH_3)_4AsJ$, krystallisirt am besten aus Jodmethyl in glänzenden Tafeln; es wird als Hauptproduct der Einwirkung von Jodmethyl auf Arsennatrium [1]) gewonnen, und bleibt, nachdem das gleichzeitig entstandene Dimethylarsen und Trimethylarsen im Kohlensäurestrom abdestillirt sind, als weisse Krystallmasse zurück. — Analog dem Bromür entsteht Tetramethylarsoniumjodür neben Dimethylarsenjodür durch die Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethylarsen. — Durch Erwärmen des Jodürs mit alkoholischer Jodlösung wird Tetramethylarsoniumtrijodid, $(CH_3)_4AsJ \,.\, J_2$, in braunen, metallglänzenden Prismen gewonnen.

Tetramethylarsoniumjodür-Arsenjodid [2]), $(CH_3)_4AsJ \,.\, AsJ_3$, krystallisirt aus heissem Alkohol in rothen glänzenden Nadeln; es entsteht durch Erhitzen von Arsen mit Jodmethyl auf 200°. Durch Erwärmen desselben mit Kalilauge wird Tetramethylarsoniumjodür gebildet, während andererseits arsenigsaures Kali und Jodkalium entstehen. Beim Erhitzen für sich zerfällt die Verbindung in Dimethylarsenjodid und einen damit isomeren Körper (?).

Tetramethylarsoniumjodür-Zinkjodid [3]), $[(CH_3)_4AsJ]_2 \,.\, ZnJ_2$, und die entsprechend zusammengesetzte Cadmium-Verbindung werden durch Erhitzen von Arsen-Zink, resp. Arsen-Cadmium mit Jodmethyl auf 180° dargestellt; aus den hierbei resultirenden grauen Massen werden die Doppelsalze durch heissen Alkohol ausgezogen; sie krystallisiren in weissen Nadeln. Durch Destillation derselben mit Kalihydrat entsteht Trimethylarsin (s. vor. S.).

Pentamethylarsen [4]), $(CH_3)_5As$.

Diese merkwürdige Verbindung, welche, abgesehen von dem unvollkommen beschriebenen Pentamethylantimon, einzig in ihrer Art ist, bedarf noch der näheren Untersuchung; ihre Eigenschaften sind kaum bekannt; sie ist durch Unbeständigkeit ausgezeichnet. — Zur Darstellung des Pentamethylarsens lässt man Zinkmethyl auf Tetramethylarsoniumjodür in einer Kohlensäureatmosphäre einwirken; bei der nachfolgenden Destillation gehen grosse Mengen Trimethylarsin über; die letzten Fractionen enthalten das Pentamethylarsen, welches nach folgender Gleichung entsteht:

$$(CH_3)_2Zn + 2\,(CH_3)_4AsJ = ZnJ_2 + 2\,(CH_3)_5As.$$

Jod spaltet das eine sehr lose gebundene Methyl leicht ab, und regenerirt Tetramethylarsoniumjodür:

$$(CH_3)_5As + J_2 = CH_3J + (CH_3)_4AsJ.$$

---

[1]) Cahours u. Riche, Ann. Chem. Pharm. **92**, 391. [2]) Cahours, daselbst **122**, 198. [3]) Daselbst **122**, 200. [4]) Cahours, daselbst **122**, 338.

Digitized by Google

Salzsäure bewirkt eine ähnliche Zersetzung, indem Grubengas un Tetramethylarsoniumchlorür gebildet werden:

$$(CH_3)_3As + HCl = CH_4 + (CH_3)_4AsCl.$$

Aethylhaltige Arsenverbindungen.

Nach ihren Eigenschaften und ihrem chemischen Verhalten sind die hier abzuhandelnden Verbindungen den Methylarsinen etc. sehr ähnlich, jedoch nicht so eingehend, wie diese, untersucht.

Monoäthylarsenverbindungen sind kaum bekannt. Das Aethylarsenjodid [1]), $(C_2H_5)AsJ_2$, entsteht durch Einwirkung von Jod auf das unten beschriebene Diäthylarsenjodid unter Abspaltung von Jodäthyl:

$$(C_2H_5)_2AsJ + J_2 = (C_2H_5)AsJ_2 + C_2H_5J.$$

Dasselbe bildet sich auch beim Behandeln des Diäthylarsens (s. unten) mit Jod. Eine nähere Beschreibung der Verbindung fehlt; nur soviel steht fest, dass dieselbe durch Silberoxyd in die zweibasische Aethylarsensäure, $(C_2H_5)AsOO_2H_2$, übergeführt wird, welche vollkommen der Methylarsensäure entspricht.

Durch Destillation des Aethylarsenjodids mit überschüssigem Jod wird Jodäthyl abgespalten und Arsenjodid erzeugt:

$$(C_2H_5)AsJ_2 + J_2 = C_2H_5J + AsJ_3.$$

Diäthylarsen- oder Aethylkakodyl-Verbindungen.

Während Dimethylarsenverbindungen in grosser Zahl bekannt sind, hat man von den correspondirenden Diäthylverbindungen nur das Diäthylarsenjodid, das Diäthylarsen und die Diäthylarsensäure sorgfältig untersucht.

Diäthylarsenjodid [2]), $(C_2H_5)_2AsJ$, ist ein gelbes Oel, von furchtbarem Geruch, welches sich in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löst; es siedet zwischen 228° und 232°. — Zu seiner Darstellung vermischt man gleiche Molecüle Diäthylarsen (s. unten) und Jod in ätherischer Lösung und lässt diese bei Abschluss der Luft verdunsten. — Das Jodid entsteht ferner neben Triäthylarsenjodid, $(C_2H_5)_3AsJ_2$, durch

---

[1]) Cahours, Ann. Chem. Pharm. **116**, 367. [2]) Landolt, daselbst **89**, 321. Cahours u. Riche, daselbst **92**, 365.

Digitized by Google

Destillation des weiter unten beschriebenen Teträthylarsoniumjodür-Arsenjodids, $(C_2H_5)_4AsJ \cdot AsJ_3$.

Aus dem Diäthylarsenjodid wird durch Erhitzen mit Zinkamalgam wieder Diäthylarsen gewonnen. — Wirkt auf das Jodid überschüssiges Jod ein, so wird Aethylarsenjodid (s. vor. S.) gebildet. — Beim Behandeln mit Silberoxyd wird das Jodid in Diäthylarsensäure (s. unten) übergeführt.

Diäthylarsen[1]), Aethylkakodyl, $[(C_2H_5)_2As]_2$.

Dasselbe ist eine das Licht stark brechende, schwere Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruch, in Wasser gar nicht, in Alkohol, sowie in Aether leicht löslich; es siedet zwischen 185° und 190°.

Zur Darstellung des Diäthylarsens lässt man Jodäthyl auf Arsennatrium einwirken; bei dieser Reaction entsteht jedoch als Hauptproduct Triäthylarsin. Um reines Diäthylarsen zu gewinnen, verfährt man in folgender Weise: Eine Reihe kleiner Kolben wird mit einem Gemische von 1 Thl. Arsennatrium und 5 Thln. Quarzsand beschickt, dies Gemenge mit Jodäthyl durchfeuchtet und nach Beendigung der heftigen Reaction am Rückflusskühler erwärmt; es ist zweckmässig, den Zusatz von Jodäthyl zu erneuern, damit das neben Diäthylarsen gebildete Triäthylarsin in Teträthylarsoniumjodür übergeführt wird im Sinne der Gleichung:

$$(C_2H_5)_3As + C_2H_5J = (C_2H_5)_4AsJ.$$

Das Product wird in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben mittelst Aethers extrahirt; zu der klar gewordenen ätherischen Lösung setzt man absoluten Alkohol, und destillirt dann den Aether ab; der Rückstand, in Alkohol gelöstes Diäthylarsen und Teträthylarsoniumjodür, wird vorsichtig mit luftfreiem Wasser versetzt. Das nun ausgeschiedene Oel ist wesentlich Diäthylarsen, welches im Kohlensäurestrom rectificirt wird, während das Jodür in Lösung bleibt.

Bei allen diesen Operationen ist auf das Sorgfältigste Luftzutritt zu vermeiden. Denn das Diäthylarsen ist ausserordentlich leicht oxydirbar, wenn es auch nicht, wie das Dimethylarsen, sich an der Luft von selbst entzündet. Bei langsamem Zutritt von Luft bildet sich zunächst Diäthylarsenoxyd, welches nicht näher untersucht ist; dasselbe geht allmälig in Diäthylarsensäure (s. unten) über. Beim Erwärmen an der Luft oder durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht aus dem Diäthylarsen ein rothbraunes, dem Erythrarsin (S. 738) entsprechendes Pulver. Mit den Haloïden, Chlor, Brom und Jod, sowie mit Schwefel vereinigt sich Diäthylarsen leicht zu Verbindungen, welche nicht näher beschrieben sind, jedoch den aus Dimethylarsen gewonnenen vollkommen entsprechen.

---

[1]) Landolt, Ann. Chem. Pharm. 89, 306. 319.

Diäthylarsensäure [1]), Aethylkakodylsäure, $(C_2H_5)_2AsOOH$.

Diese einbasische, der Kakodylsäure (S. 742) correspondirende Säure, deren Entstehung oben erwähnt ist, bildet glänzende Blättchen, besitzt saure Reaction und bitteren Geschmack, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether schwer löslich; sie schmilzt bei 190°; höher erhitzt, wird sie unter Bildung von arseniger Säure und organischen Arsenverbindungen zersetzt. Gegen Oxydationsmittel ist die Diäthylarsensäure ausserordentlich beständig; sie wird weder von concentrirter Salpetersäure, noch von Königswasser angegriffen.

Die Darstellung der Diäthylarsensäure ist der von Kakodylsäure analog. Am zweckmässigsten wird Diäthylarsen unter Wasser mit Quecksilberoxyd geschüttelt, bis der Geruch desselben verschwunden ist. Die, von dem bei der Reaction gebildeten Quecksilber abgegossene Lösung, welche die freie Diäthylarsensäure und ihr Quecksilbersalz enthält, wird mit Barytwasser versetzt, dadurch Quecksilberoxyd abgeschieden. Nach dem Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure wird das Filtrat genau mit Schwefelsäure zersetzt; die so erhaltene Lösung liefert beim Eindunsten die Diäthylarsensäure. — Dieselbe kann auch, in besonders schönen Krystallen, durch wochenlanges Stehen von Diäthylarsen in mangelhaft verschlossenen Gefässen gewonnen werden. — Endlich bildet sie sich durch Behandeln des Diäthylarsenjodids (S. 748) mit Silberoxyd [2]):

$$2(C_2H_5)_2AsJ + 3Ag_2O + H_2O = 2AgJ + Ag_4 + 2(C_2H_5)_2AsOOH.$$

Die Salze der Diäthylarsensäure sind zum Theil krystallinisch, dann zerfliesslich, zum Theil amorph und schwer löslich. Das bei der Darstellung entstehende Quecksilberoxydsalz bildet sehr leicht lösliche Krystalle, ebenso das durch Neutralisiren der Säurelösung mit Barythydrat entstehende saure Salz, welches die Zusammensetzung:

$$[(C_2H_5)_2AsOO]_2Ba + (C_2H_5)_2AsOOH + 2H_2O$$

besitzt. Durch Versetzen der, die freie Säure enthaltenden Lösungen mit Blei-, Kupfer-, Silber-, und Quecksilberoxydul-Salzen werden amorphe Niederschläge erhalten, deren Zusammensetzung nicht festgestellt ist.

Als Diäthylarsentrichlorid-Quecksilberoxyd [3]),

$$(C_2H_5)_2AsCl_3 . (HgO)_2,$$

ist eine Verbindung beschrieben, welche durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Sublimat und Diäthylarsen als weisses krystallinisches Pulver gewonnen wird. Die Zusammensetzung dieses Körpers steht keineswegs fest; die obige Formel besitzt nur einen geringen Grad von Wahr-

---

[1]) Landolt, Ann. Chem. Pharm. 92, 368. [2]) Cahours, daselbst 116, 367.
[3]) Landolt, daselbst 92, 369.

Digitized by Google

scheinlichkeit, wenn man bedenkt, wie unbeständig das Dimethylarsentrichlorid (S. 745) ist, während die in Rede stehende Verbindung beständig ist.

Triäthylarsenverbindungen.

Dieselben sind weit genauer untersucht, als die Trimethylarsenderivate.

Triäthylarsin[1], $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} As$.

Dasselbe ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 1,151 specif. Gew. (bei 17⁰), welche unerträglich riecht; es ist in Wasser nicht, in Alkohol und in Aether leicht löslich. Sein Siedepunkt liegt bei 140⁰; doch findet bei dieser Temperatur eine schwache partielle Zersetzung statt.

Das Triäthylarsin ist, wie schon S. 749 bemerkt, das Hauptproduct der Einwirkung von Jodäthyl auf Arsennatrium:

$$Na_3As + 3\,C_2H_5J = 3\,NaJ + (C_2H_5)_3As.$$

Man verfährt zur Gewinnung desselben, nachdem die Einwirkung bei Luftabschluss stattgefunden hat, so, dass man den Inhalt der Kolben direct, ohne weiteren Zusatz von Jodäthyl, im Kohlensäurestrom der Destillation unterwirft. Zwischen 60⁰ und 140⁰ gehen jodhaltige Flüssigkeiten über, von 140⁰ bis 185⁰ destillirt ziemlich reines Triäthylarsin, welches durch mehrfache Fractionirung von geringen Mengen Diäthylarsen zu trennen ist. Sorgfältiger Luftabschluss ist auch hierbei unerlässlich. — Zur Darstellung reinen Triäthylarsins wird es zu empfehlen sein, die unten beschriebene Doppelverbindung, Teträthylarsoniumjodür-Zinkjodid, mit Kalihydrat im Wasserstoffstrome zu destilliren. — Zu erwähnen ist noch die Entstehung von Triäthylarsin aus Arsenchlorid durch Einwirkung von Zinkäthyl[2].

Das Triäthylarsin ist ausserordentlich leicht oxydirbar; an der Luft raucht es und entzündet sich sogar leicht. Bei langsamem Zutritt von Sauerstoff entsteht eine in Tafeln krystallisirende Substanz von saurer Reaction, welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist, deren Zusammensetzung jedoch nicht bekannt ist. Das Triäthylarsinoxyd (s. unten), dessen Entstehung man vermuthen sollte, besitzt ganz andere Eigenschaften. Dasselbe bildet sich unter anderen Bedingungen aus Sauerstoff und Triäthylarsin. Die durch directe Vereinigung des letzteren mit Brom, Jod und Schwefel erzeugten Verbindungen werden im Folgenden beschrieben:

---

[1]) Landolt, Ann. Chem. Pharm. 89, 322. [2]) Cahours u. A. W. Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1855, 538.

Digitized by Google

Triäthylarsinbromid[1]), $(C_2H_5)_3AsBr_2$, wird durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Brom und Triäthylarsin und Verdunsten derselben in gelblichen Krystallen gewonnen; es ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, schmeckt bitter und reizt zum Niesen. — Das Triäthylarsinchlorid ist noch nicht in reinem Zustande dargestellt; es scheint durch Zersetzung des Triäthylarsinoxyds mit concentrirter Salzsäure zu entstehen. Bei der Behandlung einer alkoholischen Lösung von Triäthylarsin mit Quecksilberchlorid bildet sich ein, in Nadeln krystallisirendes Salz, welches vielleicht als Doppelverbindung des Chlorids mit dem Oxyd und Quecksilberchlorür aufzufassen ist:

$$(C_2H_5)_3AsCl_2 \,.\, (C_2H_5)_3AsO \,.\, Hg_2Cl_2.$$

Freilich ist damit die leichte Löslichkeit des Salzes in Wasser und Alkohol nicht im Einklang.

Triäthylarsinjodid[2]), $(C_2H_5)_3AsJ_2$, wird durch Eintragen von Jod in eine ätherische Lösung von Triäthylarsin als gelber flockiger Niederschlag erhalten, welcher in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Dasselbe ist ziemlich unbeständig, zersetzt sich schon an der Luft unter Abscheidung von Jod und zerfällt über seinen Schmelzpunkt, 160°, erhitzt unter Abspaltung von Jodäthyl, vielleicht nach der Gleichung:

$$(C_2H_5)_3AsJ_2 = C_2H_5J + (C_2H_5)_2AsJ.$$

Das Jod des Triäthylarsinjodids ist ziemlich lose gebunden: Silber- und Blei-Salze werden durch Zusatz des Jodids gefällt; Zinkamalgam führt es in Trimethylarsin über; durch Behandeln desselben mit Kalilauge wird Triäthylarsinoxyd erzeugt.

Das Triäthylarsinoxyd[3]), $(C_2H_5)_3AsO$, ist ein unzersetzt flüchtiges Oel, in Wasser unlöslich, von starkem, zu Thränen reizendem Geruch. Man kann dasselbe auch aus Triäthylarsin gewinnen, indem man dieses, in Aether gelöst, verdunsten lässt und dann, ohne Luft abzuhalten, destillirt.

Das Triäthylarsinoxyd bildet mit Salpetersäure, in welcher es sich löst, eine Verbindung, welche nach dem Verdunsten im Exsiccator in sehr zerfliesslichen Krystallen zurückbleibt. Anderen Säuren (Salz- und Schwefelsäure) gegenüber verhält sich das Oxyd indifferent.

Triäthylarsinsulfid[4]), $(C_2H_5)_3AsS$, krystallisirt aus heissem Aether in schönen Prismen, welche in Alkohol, auch in warmem Wasser löslich sind und nahe über 100° schmelzen. Dasselbe wird durch längeres Erwärmen einer ätherischen Triäthylarsinlösung mit Schwefelblumen dargestellt; die beim Erkalten anschiessenden Krystalle werden dann aus Aether umkrystallisirt. Das Sulfid kann auch durch Zersetzung des Triäthylarsinoxyds mit Fünffach-Schwefelkalium gewonnen werden.

---

[1]) Landolt, Ann. Chem. Pharm. 92, 370. [2]) Derselbe, daselbst 89, 328. [3]) Daselbst S. 325 u. 329. [4]) Daselbst S. 326.

Digitized by Google

Das Triäthylarsinsulfid verhält sich in seinen Reactionen wie eine leicht zersetzbare Schwefelverbindung; durch Salzsäure wird Schwefelwasserstoff entwickelt; aus Silberlösung wird durch Zusatz des Sulfids Schwefelsilber gefällt etc. Dagegen werden Kupferoxyd- und Blei-Salze nicht gefällt.

Teträthylarsoniumverbindungen[1]).

Teträthylarsoniumoxydhydrat (Arsenäthyliumoxydhydrat), $(C_2H_5)_4AsOH$.

Dasselbe wird durch Verdunsten seiner wässerigen Lösung im Vacuum als weisse Krystallmasse erhalten, welche sehr zerfliesslich und stark alkalisch ist; es wird durch Digeriren des Teträthylarsoniumjodürs in wässeriger Lösung mit Silberoxyd dargestellt. Als starke Base treibt es Ammoniak aus seinen Salzen aus.

Teträthylarsoniumchlorür, $(C_2H_5)_4AsCl + 4H_2O$, durch Eindampfen der mit Salzsäure versetzten Lösung der freien Base gewonnen, bildet weisse, leicht in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle; mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid vereinigt sich dasselbe zu krystallinischen Doppelsalzen. Das Bromür, $(C_2H_5)_4AsBr$, wie die vorige Verbindung darzustellen, ist dieser sehr ähnlich.

Teträthylarsoniumjodür, $(C_2H_5)_4AsJ$, krystallisirt in langen weissen Nadeln, welche sich an der Luft braun färben; es ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich. Zu seiner Darstellung erwärmt man Triäthylarsin gelinde mit Jodäthyl und reinigt das Product durch Umkrystallisiren. Umgekehrt zerfällt das Jodür bei der Destillation mit Kalihydrat in Jodäthyl und Triäthylarsin. Durch Behandeln des Salzes mit alkoholischer Jodlösung entsteht das Trijodid, $(C_2H_5)_4AsJ . J_2$, welches in braunen, metallglänzenden Nadeln krystallisirt. Die Doppelverbindung mit Arsenjodid[2]), $(C_2H_5)_4AsJ . AsJ_3$, wird, wie die entsprechende Methylverbindung, durch Erhitzen von Arsen mit Jodäthyl auf 180° in rothen Nadeln gewonnen. Die Doppelsalze mit Zink- resp. Cadmium-Jodid krystallisiren aus Alkohol in Prismen; sie entstehen durch Einwirkung von Jodäthyl auf Arsen-Zink, resp. Arsen-Cadmium bei 180°; sie verhalten sich den Methylverbindungen (S. 747) analog.

---

[1]) Landolt, Ann. Chem. Pharm. 89, 330 ff., auch 92, 371. [2]) Cahours, daselbst 122, 201.

Digitized by Google

Die Homologen der oben abgehandelten methyl- resp äthylhaltigen Arsenverbindungen sind so gut wie unbekannt. Durch Destillation von buttersaurem [1]), sowie von valeriansaurem [2]) Kali mit arseniger Säure sind Producte gewonnen, welche nach ihrem nur oberflächlich untersuchten Verhalten und nach ihrer Entstehungsweise als Dipropyl- resp. Dibutylarsenoxyd,

$$[(C_3H_7)_2As]_2O \text{ und } [(C_4H_9)_2As]_2O,$$

zu betrachten sind.

Arsenverbindungen, welche verschiedene Alkoholradicale enthalten.

Zu den hier abzuhandelnden Körpern gehören zunächst zwei tertiäre Arsine, das Dimethyläthyl- und das Diäthylmethylarsin:

Dimethyläthylarsin [3]), $\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\(C_2H_5)\end{matrix}\right\}As$, bildet eine farblose, leicht bewegliche, dem Trimethylarsin sehr ähnliche Flüssigkeit; es wird durch allmäligen Zusatz von Dimethylarsenjodid (S. 736) zu überschüssigem Zinkäthyl und durch kurzes Erhitzen dieses Gemisches im geschlossenen Rohr auf 100° gewonnen:

$$2(CH_3)_2AsJ + Zn(C_2H_5)_2 = ZnJ_2 + 2(CH_3)_2(C_2H_5)As.$$

Das zuerst mit Essigsäure, dann mit Kalilauge geschüttelte Product ist nach dem Rectificiren im Kohlensäurestrom rein.

Diäthylmethylarsin [4]), $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\CH_3\end{matrix}\right\}As$, in entsprechender Weise aus Methylarsenjodid (S. 731) und Zinkäthyl dargestellt:

$$CH_3AsJ_2 + Zn(C_2H_5)_2 = ZnJ_2 + (C_2H_5)_2CH_3As,$$

ist ein schweres in Wasser unlösliches Oel; es vereinigt sich mit den Haloïden, sowie mit Schwefel zu krystallisirenden, nicht näher untersuchten Verbindungen.

Dimethyldiäthylarsoniumsalze [5]).

Zur Darstellung derselben dient das Dimethylarsen als Ausgangspunkt; dasselbe liefert beim Behandeln mit Chlor-, Brom- und Jodäthyl, schon in der Kälte die entsprechenden Salze neben einer Dimethyl-

---

[1]) Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 68, 127. [2]) Gibbs, daselbst 86, 2[illegible]. [3]) Cahours, daselbst 122, 219. [4]) Daselbst S. 220. [5]) Daselbst 12[illegible], 209 ff.

arsenverbindung. Das Chlorür, $(CH_3)_2(C_2H_5)_2AsCl$, welches leicht lösliche Krystalle bildet, wird am besten durch Erhitzen des Dimethylarsens mit Chloräthyl im geschlossenen Rohr auf 180° gewonnen nach der Gleichung:

$$[(CH_3)_2As]_2 + 2\,C_2H_5Cl = (CH_3)_2(C_2H_5)_2AsCl + (CH_3)_2AsCl.$$

Das dabei gleichzeitig gebildete Dimethylarsenchlorid kann durch Destillation entfernt werden. — Mit Platin-, Gold- und Quecksilber-Chlorid vereinigt sich das Dimethyldiäthylarsoniumchlorür zu normal zusammengesetzten, in Nadeln krystallisirenden Doppelsalzen. — Das Bromür, $(CH_3)_2(C_2H_5)_2AsBr$, wird auf analoge Weise durch Stehenlassen von Kakodyl mit Bromäthyl dargestellt; es ist ebenfalls krystallinisch. Dimethyldiäthylarsoniumjodür, $(CH_3)_2(C_2H_5)_2AsJ$, durch längeres Digeriren von Dimethylarsen mit Jodäthyl entstehend, bildet schöne farblose Prismen, welche von dem anhaftenden Jodäthyl und Dimethylarsenjodid abgepresst und dann umkrystallisirt werden.

Die freie Base, welche aus obigen Salzen durch Silberoxyd leicht zu gewinnen sein wird, ist noch nicht beschrieben; aus dem Jodür hat man durch Zersetzung mit schwefelsaurem Silber das schwefelsaure Salz, $[(CH_3)_2(C_2H_5)_2As]_2O_2SO_2$, in Octaëdern erhalten; das salpetersaure Salz bildet körnige Krystalle.

Dimethyldiamylarsoniumbromür [1], $(CH_3)_2(C_5H_{11})_2AsBr$, sowie Dimethyldiamylarsoniumjodür, werden durch Erhitzen von Dimethylarsen mit Brom- resp. Jod-Amyl neben Dimethylarsenbromid resp. -jodid in wohl ausgebildeten Krystallen gewonnen. — Ebenso ist Dimethyldiallylarsoniumjodür [2], $(CH_3)_2(C_3H_5)_2AsJ$, durch Einwirkung von Jodallyl auf Kakodyl dargestellt; es bildet schöne Krystalle. Die durch Silberoxyd daraus freigemachte Base wird nach dem Eindunsten im Vacuum als zerfliessliche Masse erhalten.

Den Bromäthyltriäthylammonium- und -phosphoniumverbindungen entsprechen vollständig die auf analoge Weise dargestellten Bromäthyltriäthylarsoniumsalze [3]). Das Bromür, $\left.\begin{matrix}(C_2H_4Br)\\(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}AsBr$, entsteht durch Behandeln von Triäthylarsin (S. 751) mit überschüssigem Aethylenbromid bei etwa 50°. Aus dem Product wird durch anhaltendes Schütteln mit Wasser das Bromür extrahirt und durch Eindunsten der Lösung in Krystallen gewonnen. Dasselbe ist sehr leicht in Wasser und in heissem Alkohol löslich; aus letzterem krystallisirt es in Rhombendodekaëdern. — Von dem Chlorür, welches durch Behandeln der Bromürlösung mit Chlorsilber entsteht, ist das in prächtigen Nadeln krystallisirende Platindoppelsalz, $[(C_2H_4Br)(C_2H_5)_3AsCl]_2 . PtCl_4$, beschrieben. — Durch Digeriren der

[1]) Cahours, Ann. Chem. Pharm 122, 212. [2]) Daselbst S. 213. [3]) A. W. Hofmann, daselbst Suppl. I, 311.

Digitized by Google

Lösung des Bromürs mit Silberoxyd werden beide Bromatome eliminirt derart, dass Vinyltriäthylarsoniumoxydhydrat,

$$(C_2H_3)(C_2H_5)_3AsOH,$$

entsteht. Durch Neutralisiren dieser Base mit Salzsäure und Zusatz von Platin- oder Goldchlorid gewinnt man schön krystallisirende Doppelsalze.

Diarsoniumverbindungen mit dem Radical Aethylen[1] können aus dem oben beschriebenen Bromäthyltriäthylarsoniumbromür gewonnen werden, und zwar entsteht durch Erhitzen desselben mit Triäthylarsin auf 150° im geschlossenen Rohr in Folge directer Vereinigung gleicher Molecüle das Aethylenhexäthyldiarsoniumbromür, $(C_2H_4)''(C_2H_5)_6As_2Br_2$. Aus diesem nicht näher untersuchten Salze ist mittelst Silberoxyds die freie Base, aus dieser sind dann einige Salze dargestellt. Das Jodür bildet besonders schöne Krystalle. Das Chlorür vereinigt sich mit Platinchlorid und Goldchlorid zu krystallisirenden Doppelsalzen.

Analog diesen Diarsoniumverbindungen sind einige Salze gewonnen, welche an der Stelle eines Arsenatoms ein Atom Stickstoff oder Phosphor enthalten (vergl. S. 1):

Aethylentriäthylarsenammoniumbromür[2],

$$(C_2H_4)(C_2H_5)_3H_3AsNBr_2,$$

entsteht durch Vereinigung des Bromäthyltriäthylarsoniumbromürs mit Ammoniak; die Reaction erfolgt durch zweistündiges Erhitzen beider auf 100°. Die aus diesem Salze durch Digeriren mit Silberoxyd entstehende Base ist nicht näher beschrieben; ihre mit Salzsäure neutralisirte Lösung liefert mit Platin- resp. Goldchlorid ziemlich schwer lösliche, krystallinische Doppelsalze.

Aethylenhexäthylphospharsoniumbromür[3],

$$(C_2H_4)(C_2H_5)_6AsPBr_2,$$

bildet sich durch Erwärmen von Bromäthyltriäthylphosphoniumbromür (S. 694) mit Triäthylarsin, indem beide sich direct vereinigen. Durch Behandeln des Salzes mit Silberoxyd in der Kälte erhält man die freie Base in Lösung, durch deren Neutralisation mit Salz- oder Jodwasserstoffsäure das in Nadeln krystallisirende Chlorür resp. Jodür gewonnen wird. — Werden die Lösungen dieser Salze mit Silberoxyd erhitzt, so tritt eine weitergehende Zersetzung ein: Triäthylarsin wird abgespalten, und Oxäthyltriäthylphosphoniumoxydhydrat gebildet:

$$(C_2H_4)(C_2H_5)_6AsPBr_2 + Ag_2O + H_2O = 2AgBr + (C_2H_5)_3As$$
$$+ (C_2H_4OH)(C_2H_5)_3POH.$$

[1] A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 1, 316. ff. [2] Derselbe, daselbst S. 318. [3] Daselbst S. 306.

Digitized by Google

Arsenverbindungen mit dem Radical Phenyl.

Die wenigen aromatischen Verbindungen sind von Michaëlis entdeckt und beschrieben; sie sind in ihrem chemischen Verhalten den Methylverbindungen ähnlich.

Phenylarsenchlorid[1]), $C_6H_5AsCl_2$.

Dasselbe ist eine stark lichtbrechende, farblose Flüssigkeit von schwachem, aber unangenehmem Geruch; es siedet zwischen 252° und 255°. — Zur Darstellung des Phenylarsenchlorids wird Arsenchlorid im Ueberschuss mit Quecksilberdiphenyl am Rückflusskühler erhitzt, und das Product der fractionirten Destillation unterworfen; auf diese Weise trennt man das entstandene Phenylarsenchlorid von Arsenchlorid und dem sehr hoch siedenden Diphenylarsenchlorid (s. unten). Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$2\,AsCl_3 + Hg(C_6H_5)_2 = 2\,C_6H_5AsCl_2 + HgCl_2.$$

Das Phenylarsenchlorid wird von Wasser nicht verändert; es löst sich leicht in Alkalien, vielleicht unter der Bildung des Salzes, $C_6H_5AsO_2K_2$. Aus der Lösung wird durch Zusatz von starker Salzsäure das Phenylarsenchlorid regenerirt. — Durch Einwirkung von Chlor entsteht Phenylarsentetrachlorid (s. folg. S.).

Brom erzeugt kein entsprechendes Bromid; möglicherweise entsteht dasselbe zuerst, zerfällt aber durch weitere Einwirkung von Brom sogleich in Paradibrombenzol, Bromwasserstoff und Arsendichlorbromür (?):

$$C_6H_5AsCl_2 + Br_4 = C_6H_4Br_2 + HBr + AsCl_2Br.$$

Phenylarsenbromid[2]), $C_6H_5AsBr_2$, ist eine schwarzgelb gefärbte Flüssigkeit, welche bei 285° unter partieller Zersetzung siedet. — Dasselbe wird durch Behandeln des Phenylarsenoxyds (s. unten) mit concentrirter Bromwasserstoffsäure dargestellt. — Durch Einwirkung von Brom bildet sich vorübergehend Phenylarsentetrabromid, welches sofort in Arsenbromid und Brombenzol zerfällt:

$$C_6H_5AsBr_4 = AsBr_3 + C_6H_5Br.$$

Phenylarsenoxyd[3]), C_6H_5AsO.

Dasselbe scheidet sich aus heissem Alkohol in krystallinischen Krusten ab; es ist in Wasser nicht, in kaltem Alkohol schwer löslich, schmilzt bei 119° und besitzt einen anisartigen Geruch. — Zu seiner Darstellung erwärmt man Phenylarsenchlorid mit Wasser und setzt dazu so lange

---

[1]) Michaëlis, Berl. chem. Ges. 8, 1316. 9, 1567. [2]) Daselbst 10, 622.
[3]) Daselbst 10, 623.

Digitized by Google

kohlensaures Natron in kleinen Portionen, als noch Kohlensäure entweicht. Die abgeschiedene Masse wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt.

Das Phenylarsenoxyd löst sich leicht in Alkalien, wahrscheinlich unter Bildung von Salzen der noch nicht dargestellten zweibasischen phenylarsenigen Säure, $C_6H_5AsO_2H_2$, als deren Anhydrid das Phenylarsenoxyd zu betrachten ist.

Durch concentrirte Chlor- resp. Bromwasserstoffsäure wird Phenylarsenchlorid resp. Phenylarsenbromid erzeugt (s. vor. S.). Chlor oder Brom vereinigen sich mit dem Phenylarsenoxyd unter Bildung von Phenylarsenoxy-chlorid resp. bromid, welche unten beschrieben sind. — Beim Erhitzen erleidet das Phenylarsenoxyd Zersetzung, wahrscheinlich im Sinne folgender Gleichung:

$$3\,C_6H_5AsO = \underbrace{(C_6H_5)_3As}_{\text{Triphenylarsin.}} + As_2O_3$$

Das hierbei entstehende Triphenylarsin ist nicht genauer untersucht.

Phenylarsentetrachlorid [1], $C_6H_5AsCl_4$.

Die Verbindung bildet gelbe, bei 45° schmelzende Nadeln, welche, einmal geschmolzen, sehr schwierig wieder erstarren. — Das Phenylarsentetrachlorid wird durch Einleiten von Chlor in Phenylarsenchlorid dargestellt und als rothbraune Flüssigkeit erhalten, welche bei 0° erstarrt. Während Arsenchlorid, $AsCl_3$, nicht im Stande ist, zwei Atome Chlor aufzunehmen, vereinigt sich dagegen das analog zusammengesetzte Phenylarsenchlorid leicht mit Chlor:

$$C_6H_5AsCl_2 + Cl_2 = C_6H_5AsCl_4.$$

Beim Erhitzen im Kohlensäurestrom oder im geschlossenen Rohr, auf 150°, erleidet das Tetrachlorid eine glatte Zersetzung in Chlorbenzol und Arsenchlorid:

$$C_6H_5AsCl_4 = C_6H_5Cl + AsCl_3.$$

Durch Einwirkung von Wasser auf dasselbe entsteht zuerst Phenylarsenoxychlorid, bei Anwendung eines Ueberschusses von Wasser Phenylarsensäure nach folgenden Gleichungen:

I.

$$C_6H_5AsCl_4 + H_2O = 2\,HCl + C_6H_5AsOCl_2.$$

II.

$$C_6H_5AsCl_4 + 3\,H_2O = 4\,HCl + C_6H_5AsOO_2H_2.$$

Diese Umwandlungen des Phenylarsentetrachlorids entsprechen denen des Fünffach-Chlorphosphors. — Die Einwirkung des letzteren auf organische Säuren ist übrigens ganz verschieden von der des Phenylarsen-

[1] Berl. chem. Ges. 9, 1567. 10, 623.

tetrachlorids auf dieselben. Während jener z. B. Essigsäure in Acetylchlorid überführt, bewirkt dieses, gleich dem freien Chlor, die Bildung von Monochloressigsäure.

Ein dem Tetrachlorid analog zusammengesetztes Phenylarsentetrabromid scheint nicht bestehen zu können (vergl. S. 757).

Phenylarsenoxychlorid[1]), $C_6H_5AsOCl_2$.

Dasselbe bildet weisse, an der Luft schwach rauchende Krystalle. Seine Darstellung ist oben angedeutet. Am reinsten erhält man das Phenylarsenoxychlorid durch Einwirkung von Chlor auf Phenylarsenoxyd:

$$C_6H_5AsO + Cl_2 = C_6H_5AsOCl_2.$$

Auch durch Eintröpfeln der berechneten Menge Wasser in Phenylarsentetrachlorid kann dasselbe dargestellt werden (vergl. vor. S.).

Das Phenylarsenoxychlorid wird an feuchter Luft allmälig, durch Zusammenbringen mit Wasser sofort, in Phenylarsensäure umgewandelt. — Durch Erhitzen desselben im geschlossenen Rohr auf 120° spaltet es sich in Chlorbenzol und Arsenoxychlorid:

$$C_6H_5AsOCl_2 = C_6H_5Cl + AsOCl.$$

Das dem Phenylarsenoxychlorid entsprechende Bromid, $C_6H_5AsOBr_2$, kann durch vorsichtiges Zusammenbringen gleicher Molecüle Phenylarsenoxyd und Brom dargestellt werden; dasselbe ist jedoch sehr unbeständig, es zerfällt leicht in Brombenzol und Arsenoxybromid.

Phenylarsensäure, $C_6H_5AsOO_2H_2$.

Diese zweibasische Säure, deren Entstehung oben angegeben ist, wird leicht durch Zersetzung des Phenylarsentetrachlorids mit Wasser in langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 168° erhalten; sie ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem sehr leicht löslich. — Durch Erhitzen der Säure auf 140° verliert dieselbe 1 Mol. Wasser und geht in das Phenylarsensäureanhydrid, $C_6H_5AsO_2$, ein weisses amorphes Pulver, über. Nach seiner Zusammensetzung entspricht dasselbe dem Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$.

Diphenylarsenchlorid[2]), $(C_6H_5)_2AsCl$.

Dasselbe bildet sich in geringen Mengen neben Phenylarsenchlorid (S. 757) und wird als dickes Oel gewonnen; es ist fast geruchlos, in Wasser unlöslich, siedet über 360°.

Durch Einwirkung von Chlor entsteht Diphenylarsentrichlorid, $(C_6H_5)_2AsCl_3$, welches Krystalle vom Schmelzpunkt 174° bildet. Wasser

---

[1]) Berl. chem. Ges. 10, 624. [2]) Daselbst 9, 1568.

Digitized by Google

wirkt lebhaft auf dieses ein und erzeugt die einbasische Diphenylarsensäure (Phenylkakodylsäure), $(C_6H_5)_2AsOOH$, welche feine, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln bildet.

Phenyldiäthylarsin[1], $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}As$.

Dieses tertiäre Arsin ist eine farblose, schwach, aber unangenehm riechende Flüssigkeit; es siedet bei 240°. — Zu seiner Darstellung vermischt man allmälig Phenylarsenchlorid, welches zuvor mit Aether oder Benzol verdünnt ist, mit Zinkäthyl; aus dem dicken Syrup wird durch Zusatz überschüssiger Kalilauge das Phenyldiäthylarsin abgeschieden. Seine Entstehung ergibt sich leicht aus der Gleichung:

$$C_6H_5AsCl_2 + Zn(C_2H_5)_2 = ZnCl_2 + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}As.$$

Das Phenyldiäthylarsin besitzt keine basischen Eigenschaften. Mit Chlor vereinigt es sich zu dem schön krystallisirenden Phenyldiäthylarsindichlorid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}AsCl_2$.

[1]) Berl. chem. Ges. 10, 626.

Organische Antimonverbindungen.

Die ersten Repräsentanten dieser Körperclasse, das Triäthylantimon, $(C_2H_5)_3Sb$, und einige Tetrāthylantimoniumverbindungen, in erster Linie das Jodür, $(C_2H_5)_4SbJ$, sind von Löwig und Schweizer 1850 entdeckt und untersucht worden. Die Kenntniss der correspondirenden Methylverbindungen verdanken wir Landolt. Auch hier fehlen bisher, wie bei den Arsinen, die primären und secundären Antimonbasen (Stibine); überhaupt sind die Antimonderivate mit einem oder zwei Radicalen noch wenig studirt. So sind bisher Antimonverbindungen, welche dem Kakodyl und seinen Abkömmlingen entsprechen, nicht bekannt.

In Bezug auf Bildungsweisen, chemisches Verhalten und Reactionsfähigkeit zeigen die Stibine eine vollkommene Analogie mit den entsprechenden Arsinen.

Methylhaltige Antimonverbindungen.

Die, zwei Methylradicale enthaltenden Antimonderivate sind so gut wie unbekannt, während ja die Verbindungen des Dimethylarsens zu den best untersuchten gehören. Dagegen ist das Trimethylantimon mit seinen Abkömmlingen genauer erforscht, als das Trimethylarsin.

Trimethylantimon [1]), Stibmethyl, $(CH_3)_3Sb$.

Dasselbe ist eine klare, schwere, jedoch leicht bewegliche Flüssigkeit von 1,523 specif. Gew. (bei 15°) und zwiebelartigem Geruch; in Wasser ist es kaum, in Alkohol und in Aether sehr leicht löslich; es siedet bei 80,5°. Wegen seiner leichten Oxydirbarkeit muss bei seiner Darstellung die Luft möglichst ausgeschlossen werden. Um das Trimethylantimon zu

[1]) Landolt, Ann. Chem. Pharm. 78, 91. Journ. pr. Chem. 84, 328 ff.

Digitized by Google

gewinnen, verfährt man ähnlich, wie bei Darstellung des Triäthylarsins (S. 751). Man lässt in einer Kohlensäureatmosphäre Jodmethyl auf gepulvertes mit dem dreifachen Gewicht Sand vermengtes Antimonkalium[1]) einwirken; nach Verlauf der ersten, durch Abkühlen zu mässigenden Reaction erwärmt man gelinde und destillirt dann ab. Das, Tetramethylantimoniumjodür enthaltende Destillat wird über Antimonkalium oder -natrium im Kohlensäurestrom rectificirt. — Das Trimethylantimon wird sich analog dem Triäthylantimon durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Dreifach-Chlorantimon darstellen lassen.

Das Trimethylantimon nimmt leicht Sauerstoff auf unter starker Erwärmung, welche sich bis zur Entzündung steigern kann; Wasserstoff, mit seinen Dämpfen beladen, entzündet sich von selbst. Chlor, Brom, Jod wirken sehr heftig auf Trimethylantimon ein, indem sie sich mit diesem vereinigen. Die bei allen diesen Reactionen entstehenden Verbindungen sind unten beschrieben.

Die alkoholische Lösung des Trimethylantimons reducirt leicht die Lösungen von Gold- und Quecksilberchlorid, sowie von salpetersaurem Silber.

Trimethylantimonchlorid, $(CH_3)_3SbCl_2$, bildet, aus Wasser krystallisirend, hexagonale Tafeln, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind. Zu seiner Darstellung sättigt man die Lösung des Trimethylantimons in Schwefelkohlenstoff mit Chlor. Auch durch Zersetzung des Trimethylantimonoxyds mit Salzsäure kann das Chlorid gewonnen werden. Trimethylantimonbromid, $(CH_3)_3SbBr_2$, wird durch Zusatz von Brom zu der alkoholischen Lösung des Trimethylantimons als krystallinischer Niederschlag erhalten, welcher in kaltem Wasser schwer löslich ist. Trimethylantimonjodid, $(CH_3)_3SbJ_2$, krystallisirt aus heissem Wasser in sechsseitigen Prismen, aus Alkohol in feinen Nadeln; es entsteht beim Vermengen der alkoholischen Lösungen von Jod und Trimethylantimon, auch durch Zersetzen des Trimethylantimonoxyds mittelst Jodwasserstoffs. Das Jodid erleidet an der Luft allmälig Zersetzung und färbt sich dadurch gelb.

Trimethylantimonoxyd, $(CH_3)_3SbO$, wird beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung als krystallinische, leicht in Wasser, schwer in Aether lösliche Masse gewonnen; es vereinigt sich mit starken Säuren zu Salzen. Zu seiner Darstellung zersetzt man das Trimethylantimonjodid mit Silberoxyd und dampft das Filtrat ein, oder man zerlegt das schwefelsaure Trimethylantimonoxyd mittelst Barythydrats; der Rückstand des eingedunsteten Filtrats liefert, mit Alkohol extrahirt, das Oxyd. Von den Salzen desselben sind das salpetersaure und schwefelsaure dargestellt. Ersteres $(CH_3)_3SbO_2(NO_2)_2$, aus dem Oxyd durch verdünnte Salpetersäure erhalten, bildet dünne Krystallblättchen, welche beim Erhitzen verpuffen.

---

[1]) Ueber dessen Darstellung s. Ann. Chem. Pharm. 75, 316.

Digitized by Google

Das schwefelsaure Salz, $(CH_3)_3SbO_2SO_2$, wird durch Zersetzen des Jodids mittelst schwefelsauren Silbers in undeutlichen Krystallen gewonnen.

Doppelverbindungen des Trimethylantimonoxyds mit dem oben beschriebenen Trimethylantimonchlorid, sowie dem Bromid und Jodid, entstehen durch Verdunsten der alkoholischen Lösung äquivalenter Mengen beider Componenten: Das Oxychlorid, $(CH_3)_3SbO.(CH_3)_3SbCl_2$, krystallisirt in harten glänzenden Octaëdern, welche in Wasser und Alkohol löslich sind. Das Oxybromid und das Oxyjodid sind mit obiger Verbindung isomorph.

Tetramethylantimonium- (oder Antimonmethylium-) Verbindungen [1]).

Tetramethylantimoniumoxydhydrat, $(CH_3)_4SbOH$. Gleich den früher beschriebenen Tetramethylverbindungen wird diese, mit stark basischen Eigenschaften begabte Verbindung durch Zersetzung des Tetramethylantimoniumjodürs (s. unten) mittelst Silberoxyds gewonnen. Durch Verdunsten des wässerigen Filtrats erhält man die Base als weisse krystallinische, zerfliessliche Masse. Dieselbe verträgt eine ziemlich hohe Temperatur, ohne Zersetzung zu erleiden, ja sie lässt sich partiell sublimiren. Als starke Base treibt sie Ammoniak aus seinen Salzen aus, fällt die meisten Metalloxyde aus ihren Lösungen, verhält sich überhaupt dem Kalihydrat analog.

Die Tetramethylantimoniumsalze sind in Wasser leicht, in Alkohol weniger, in Aether nicht löslich. Das Chlorür, $(CH_3)_4SbCl$, aus dem Oxydhydrat durch Salzsäure gewonnen, bildet weisse hexagonale Krystalle; es lässt sich auch durch Zersetzung des unten beschriebenen Jodürs mit Chlorsilber oder Quecksilberchlorid darstellen. Mit Platinchlorid bildet das Chlorür eine schwer lösliche krystallinische Doppelverbindung, $[(CH_3)_4SbCl]_2.PtCl_4$.

Das Bromür, $(CH_3)_4SbBr$, wird analog dem Chlorür dargestellt, ist diesem auch sehr ähnlich.

Das Tetramethylantimoniumjodür, $(CH_3)_4SbJ$, als Ausgangsmaterial zur Darstellung aller hierher gehörenden Verbindungen besonders wichtig, bildet hexagonale Krystalle, welche in Alkohol und in Wasser ziemlich leicht löslich sind (100 Thle. Wasser lösen 30 Thle.), jedoch beim Eindampfen der Lösung in Wasser zersetzt werden. Zur Gewinnung des Jodürs verfährt man genau so, wie bei der Darstellung des Trimethylantimons angegeben ist; jedoch lässt man das erste Destillat sofort in der Vorlage mit überschüssigem Jodmethyl zusammentreten.

---

[1]) Landolt, Ann. Chem. Pharm. 78, 93 u. 84, 44.

Digitized by Google

Das Trimethylantimon vereinigt sich so direct mit dem Jodmethyl zu dem Jodür. Die nach kurzer Zeit fest gewordene Masse wird aus Wasser umkrystallisirt. Das Jodür kann auch durch Erhitzen von Antimon mit Jodmethyl auf 140° gewonnen werden [1]).

Mit Quecksilberjodid, sowie -Cyanid bildet das Jodür Doppelsalze; Quecksilberchlorid führt das Jodür in Chlorür über.

Tetramethylantimoniumsulfid, $[(CH_3)_4Sb]_2S$, wird als grünes, in Wasser und Alkohol lösliches, mit Wasserdämpfen flüchtiges Pulver erhalten, wenn eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung des Tetramethylantimoniumoxydhydrats mit der gleichen Menge des letzteren vermischt und dann unter Luftabschluss rasch verdampft wird. Das Sulfür wird beim Stehen an der Luft oxydirt.

Salpetersaures Tetramethylantimonium, $(CH_3)_4SbONO_2$, bildet sehr beständige, salpeterähnliche Krystalle, welche, stark erhitzt, verpuffen; es wird am besten durch Zersetzen des Jodürs mit salpetersaurem Silber dargestellt. Mittelst schwefelsauren Silbers erhält man so das neutrale schwefelsaure Tetramethylantimonium,

$$[(CH_3)_4Sb]_2O_2SO_2 + 5H_2O,$$

in rhombischen Krystallen, welche schon bei 120° zersetzt zu werden beginnen. Beim Eindunsten ihrer Lösung mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure krystallisirt das saure schwefelsaure Salz, in vierseitigen abgestumpften Tafeln aus; dasselbe geht durch häufiges Lösen in Wasser in das neutrale über. Kohlensaures Tetramethylantimonium, $[(CH_3)_4Sb]_2O_2CO$, entsteht durch Zersetzen des Jodürs mit kohlensaurem Silber und bildet undeutliche, leicht zersetzbare Krystalle; das saure Salz krystallisirt in leicht zerfliesslichen Nadeln aus einer mit Kohlensäure gesättigten, dann eingedampften Lösung der freien Base.

Tetramethylantimon, $(CH_3)_4Sb$, und Pentamethylantimon, $(CH_3)_5Sb$, sollen nach Buckton [2]) durch die Einwirkung von Zinkmethyl auf Tetramethylantimoniumjodür entstehen. Man erhält bei dieser Reaction zwei Flüssigkeiten, welche in Wasser unlöslich sind, und welche wegen ihrer verschiedenen Siedepunkte getrennt werden können; die eine destillirt zwischen 86° und 96° über- und besitzt die Zusammensetzung: $(CH_3)_4Sb$ (vielleicht die Doppelverbindung $(CH_3)_3Sb\,.\,(CH_3)_5Sb$). Die höher, zwischen 96° und 100° siedende Portion ist nach der Analyse Pentamethylantimon. Ueber das chemische Verhalten beider Verbindungen ist Nichts bekannt.

---

[2]) Buckton, Jahresber. d. Chem. 1860, 374. [2]) Jahresber. d. Chem. 1860, 374. S. auch Landolt, Ann. Chem. Pharm. 84, 46.

Digitized by Google

Aethylhaltige Antimonverbindungen.

Triäthylantimon[1]), Stibtriäthyl, $(C_2H_5)_3Sb$.

Während Mono- und Diäthylantimonverbindungen bisher nicht bekannt sind, ist das Triäthylantimon mit seinen Abkömmlingen sorgfältig untersucht. Dasselbe ist ein stark lichtbrechendes, dünnflüssiges Liquidum von zwiebelartigem Geruch, in Wasser nicht, in Alkohol und in Aether leicht löslich; es siedet ohne Zersetzung bei 158,5^0 (unter 730 mm Druck); bei 16^0 beträgt sein specif. Gew. 1,3244.

Zur Darstellung des Triäthylantimons verfährt man genau so, wie für die Gewinnung des Trimethylantimons S. 762 beschrieben ist; nur lässt man, statt Jodmethyls, Jodäthyl auf das Gemenge von Antimonkalium und Sand einwirken. Da sich auch hierbei neben Triäthylantimon Teträthylantimoniumjodür bildet, so destillirt man das Rohproduct noch einmal über Antimonkalium. Um reines Triäthylantimon zu gewinnen, ist es zweckmässig, durch Einwirkung von Jod auf das Rohproduct Triäthylantimonjodid (s. unten) darzustellen und dieses mit Zink zu destilliren:

$$(C_2H_5)_3SbJ_2 + Zn = ZnJ_2 + (C_2H_5)_3Sb.$$

Eine andere Methode der Darstellung beruht auf der Wechselwirkung von Zinkäthyl und Dreifach-Chlorantimon:

$$2\,SbCl_3 + 3\,Zn(C_2H_5)_2 = 2\,(C_2H_5)_3Sb + 3\,ZnCl_2.$$

Näheres über die Ausführung dieser „sehr ergiebigen Methode“[2]) ist nicht angegeben. Statt des Zinkäthyls kann auch Quecksilberäthyl, $Hg(C_2H_5)_2$, angewandt werden.

Durch Einwirkung einer alkoholischen Triäthylantimonlösung auf alkoholisches Platin- oder Goldchlorid[3]) entstehen schön krystallisirende Verbindungen von der Zusammensetzung $Pt''(C_2H_5)_6Sb_2Cl_2$, resp. $Au'(C_2H_5)_3SbCl$; man erkennt leicht, dass erstere dem Platinammoniumchlorid, $PtH_6N_2Cl_2$, entspricht. Sie haben die Bezeichnung: Plato-, resp. Aurostibäthyliumchlorid erhalten.

Chemisches Verhalten des Triäthylantimons. — Das Triäthylantimon ist ausserordentlich reactionsfähig; bei reichlichem Luftzutritt und im Sauerstoff verbrennt es mit glänzender Flamme zu Antimonoxyd; bei langsamer Oxydation an der Luft oder unter Wasser, sowie beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung bildet sich das unten beschriebene Triäthylantimonoxyd oder die Verbindung desselben mit Antimonoxyd. Die Verbindungen, welche aus dem Triäthylantimon durch Einwirkung der Haloïde, sowie von Schwefel und Selen, unter starker Wärme-

---

[1]) Löwig u. Schweizer, Ann. Chem. Pharm. 75, 315. 327. [2]) A. W. Hofmann, daselbst 103, 357. [3]) A. W. Hofmann, daselbst 103, 357.

Digitized by Google

entwickelung entstehen, sind unten abgehandelt. Mineralsäuren wirken auch auf das Triäthylantimon ein, concentrirte Salpetersäure so heftig, dass es verbrennt; durch verdünnte wird salpetersaures Triäthylantimonoxyd gebildet. Durch Einwirkung concentrirter Salzsäure entsteht unter Wasserstoffentwickelung Triäthylantimonchlorid, $(C_2H_5)_3SbCl_2$:

$$(C_2H_5)_3Sb + 2HCl = H_2 + (C_2H_5)_3SbCl_2.$$

Man erkennt aus allen diesen Reactionen, dass das Triäthylantimon als eine Verbindung des dreiwerthigen Antimons ausserordentlich leicht in Körper übergeht, welche das fünfwerthige Antimon enthalten. Im Folgenden sind diese letzteren [1]) genauer beschrieben.

Triäthylantimonchlorid, $(C_2H_5)_3SbCl_2$, ist eine farblose, nach Terpentin riechende Flüssigkeit von 1,54 specif. Gew., in Wasser nicht, in Alkohol und in Aether leicht löslich; es ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Zu seiner Darstellung zersetzt man Triäthylantimon durch rauchende Salzsäure oder durch Einleiten von Salzsäuregas, oder noch besser fällt man die Lösung von salpetersaurem Triäthylantimonoxyd mit starker Salzsäure und reinigt das ausgeschiedene Oel durch Waschen mit Wasser. Fast alle Salze des Triäthylantimonoxyds werden in gleicher Weise durch Salzsäure zerlegt.

Triäthylantimonbromid, $(C_2H_5)_3SbBr_2$, bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine das Licht stark brechende Flüssigkeit von 1,953 specif. Gew. und von Terpentingeruch; es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löst es sich leicht. Bei — 10° wird dasselbe fest und krystallinisch. Zur Darstellung des Bromids vermischt man die alkoholischen Lösungen gleicher Molecüle Brom und Triäthylantimon, indem man für starke Abkühlung Sorge trägt, und fällt dann aus dem Producte durch Zusatz von Wasser das Bromid aus. Dasselbe verhält sich genau dem Bromkalium analog; durch Chlor wird Brom abgeschieden, durch Schwefelsäure Bromwasserstoff frei gemacht etc.

Triäthylantimonjodid, $(C_2H_5)_3SbJ_2$, krystallisirt in farblosen, bei 70,5° schmelzenden Nadeln, sublimirt partiell bei 100°; es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und in Aether leicht löslich. Dasselbe wird durch Zusatz von Jod zu der alkoholischen Lösung von Triäthylantimon dargestellt; das durch Verdunsten gewonnene Product muss zur Reinigung mehrfach aus Alkohol und aus Aether umkrystallisirt werden. Das Jodid entsteht ferner beim Erhitzen von grob gepulvertem Antimon mit Jodäthyl [2]) auf 140°.

Das Jodid verhält sich gegen Chlor, Brom, sowie gegen Metallsalze dem Jodkalium analog. Das Jod ist darin ziemlich lose gebunden; dass dasselbe durch Zink beim Erwärmen der Verbindung entzogen wird, ist oben

---

[1]) Löwig u. Schweizer, Ann. Chem. Pharm. 75, 329 ff. [2]) Buckton, Jahresber. d. Chem. 1860, 372.

Digitized by Google

S. 765 erwähnt. Durch Einwirkung von Zinkäthyl[1]) auf Triäthylantimonjodid entsteht eine teigige Masse, welche bei der Destillation neben Triäthylantimon eine schwere, kohlenstoff- und wasserstoffreiche Flüssigkeit übergehen lässt, vielleicht Pentäthylantimon:

$$(C_2H_5)_3SbJ_2 + Zn(C_2H_5)_2 = ZnJ_2 + (C_2H_5)_5Sb.$$

Triäthylantimonoxyd, $(C_2H_5)_3SbO$.

Dasselbe wird durch Verdunsten seiner wässerigen Lösung im Vacuum als heller Syrup gewonnen, welcher nach und nach zu einer festen amorphen Masse erstarrt; es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und bildet, einem Metalloxyde analog, mit Säuren Salze, die unten beschrieben sind.

Zur Darstellung des Oxyds zersetzt man eine Lösung des Triäthylantimonoxyjodids (s. unten) mit Silberoxyd[2]), fällt aus dem Filtrate das gelöste Silberoxyd durch Jodwasserstoffsäure, und lässt dann im Vacuum verdunsten. Auf dieselbe Weise kann man das Oxyd aus dem Triäthylantimonjodid (s. oben) gewinnen. Zweckmässig ist es ferner, das Oxyd aus seinem schwefelsauren Salz (s. unten) durch Zersetzung mit Barythydrat darzustellen; der nach dem Verdunsten des Filtrats bleibende Rückstand giebt an Alkohol eine Verbindung des Oxyds mit Baryt ab, welche durch Kohlensäure zersetzt wird. Das Triäthylantimonoxyd kann auch aus dem Triäthylantimon durch Schütteln einer alkoholischen Lösung desselben mit Quecksilberoxyd, sowie durch directe, aber langsame Oxydation mittelst Sauerstoffs gewonnen werden; im letzteren Falle bildet sich ausserdem immer die Doppelverbindung des Oxyds mit Antimonoxyd (s. unten) in wechselnden Mengen.

Das Triäthylantimonoxyd ist an der Luft, selbst beim Erwärmen, ziemlich beständig. Seine Lösung verhält sich den Alkalien ähnlich, indem sie aus Metallsalzlösungen die Oxydhydrate fällt.

Die Salze des Triäthylantimonoxyds sind in Wasser leicht löslich. Das salpetersaure, $(C_2H_5)_3SbO_2(NO_2)_2$, bildet rhomboïdale Krystalle vom Schmelzpunkt 62,5°, welche sich mit saurer Reaction leicht in Wasser lösen, in Alkohol schwerer löslich sind. Dasselbe wird durch Behandeln des Triäthylantimons mit verdünnter Salpetersäure dargestellt; die saure, nach dem Abfiltriren von dem partiell gebildeten Antimonoxyd erhaltene Flüssigkeit liefert beim Eindampfen das Salz, welches auch durch Sättigen des Triäthylantimonoxyds mit verdünnter Salpetersäure gewonnen werden kann.

---

[1]) Buckton, Jahresber. d. Chem. 1860, 372. [2]) Merck, Ann. Chem. Pharm. 97, 322.

Digitized by Google

Basisch salpetersaures Triäthylantimonoxyd,

$$(C_2H_5)_3Sb \begin{cases} OH \\ ONO_2 \end{cases},$$

wird durch Zersetzung des Triäthylantimonoxyjodids (s. unten) mit salpetersaurem Silber erhalten und bildet, im Vacuum eingedunstet, eine strahlige, in Wasser sehr leicht lösliche Masse. Neutrales schwefelsaures Triäthylantimonoxyd, $(C_2H_5)_3SbO_2SO_2$, ist schwer zum Krystallisiren zu bringen, da es sehr leicht in Wasser und in Alkohol löslich ist; man stellt es durch Zersetzen von Triäthylantimonsulfid (s. folg. S.) mittelst schwefelsauren Kupfers dar.

Basisch schwefelsaures Triäthylantimonoxyd,

$$[(C_2H_5)_3Sb]_2 \begin{cases} O_2H_2 \\ O_2SO_2 \end{cases},$$

erhält man als höchst zerfliesslichen Syrup durch Zersetzung des Oxyjodids mit schwefelsaurem Silber.

Als Doppelverbindungen des Triäthylantimonoxyds sind das Triäthylantimonoxyjodid [1]) und das aus diesem dargestellte Oxychlorid und Oxybromid zu betrachten. Ersteres,

$$(C_2H_5)_3SbO \,.\, (C_2H_5)_3SbJ_2,$$

krystallisirt aus seiner ätherischen Lösung in glänzenden Octaëdern; es bildet sich beim Eindampfen von Triäthylantimonjodid mit wässerigem Ammoniak an der Luft, auch beim Verdunsten eines Gemenges von dem Jodid mit Triäthylantimon bei mangelhaftem Luftzutritt. Zur Reindarstellung der Verbindung ist es zweckmässig, die alkoholische Lösung äquivalenter Mengen von Triäthylantimonjodid und -oxyd einzudunsten. Dass das Oxyjodid zur Gewinnung des Triäthylantimonoxyds dienen kann, ist oben mitgetheilt. Das entsprechende Oxybromid,

$$(C_2H_5)_3SbO \,.\, (C_2H_5)_3SbBr_2,$$

wird durch Zersetzung des Oxyjodids mittelst einer wässerigen Quecksilberbromidlösung gewonnen, analog das Oxychlorid mittelst Quecksilberchlorids. Beide Körper bilden zerfliessliche Krystalle.

Triäthylantimonoxyd-Antimonoxyd [2]), antimonigsaures Triäthylantimonoxyd, $(C_2H_5)_3SbO \,.\, Sb_2O_3$, ist ein bei der unvollkommenen Oxydation des Triäthylantimons sehr leicht entstehendes Product (vergl. S. 765); zu seiner Darstellung lässt man eine ätherische Lösung des Triäthylantimons bei ungehindertem Luftzutritt verdunsten. Der Rückstand wird mit Aether-Alkohol digerirt, und so das gleichzeitig gebildete Triäthylantimonoxyd entfernt. Die Doppelverbindung bleibt als amorphes weisses Pulver zurück; sie löst sich leicht in Wasser, sowie in Alkohol. Schwefelwasserstoff erzeugt die correspondirende Schwefelverbindung (s. folg. S.).

---

[1]) Merck, Ann. Chem. Pharm. 97, 330. Strecker, daselbst 105, 308.
[2]) C. Löwig, daselbst 88, 323.

Digitized by Google

Triäthylantimonsulfid, $(C_2H_5)_3SbS$, dem Oxyd vollkommen entsprechend, wird durch Digeriren einer ätherischen Triäthylantimonlösung mit Schwefelblumen und durch Verdunsten des Filtrats, in sehr leichten silberglänzenden Krystallen erhalten, welche in Wasser, sowie in Alkohol leicht löslich sind und nahe über 100° schmelzen. Auch durch vorsichtiges Vermischen der beiden Componenten unter Wasser lässt sich die Verbindung darstellen. Die wässserige Lösung des Sulfids fällt aus Metallsalzlösungen die Schwefelmetalle.

Triäthylantimonsulfid-Antimonsulfid, $(C_2H_5)_3SbS \cdot Sb_2S_3$, entsteht, wie schon erwähnt, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässerige Lösung des antimonigsauren Triäthylantimonoxyds (vor. S.) als hellgelber amorpher Niederschlag; dieselbe Verbindung wird auch durch Eintragen von frisch gefälltem, freien Schwefel enthaltendem Schwefelantimon in eine alkoholische Lösung von überschüssigem Triäthylantimon gewonnen. Durch verdünnte Schwefelsäure wird das Doppelsulfid unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, Abscheidung von Schwefelantimon und Bildung von schwefelsaurem Triäthylantimonoxyd zersetzt.

Triäthylantimonselenid, $(C_2H_5)_3SbSe$, wird analog dem Sulfid und in Krystallen, welche diesem sehr ähnlich sind, durch Erwärmen einer ätherischen Triäthylantimonlösung mit gefälltem Selen gewonnen.

Tetrāthylantimonium- (Stibäthylium-) Verbindungen [1]).

Tetrāthylantimoniumoxydhydrat, $(C_2H_5)_4SbOH$.

Dasselbe wird genau, wie die entsprechenden Verbindungen (S. 763 und früher) durch Zersetzung der wässerigen Lösung von Tetrāthylantimoniumjodür (s. unten) mittelst Silberoxyds dargestellt. Das anfangs im Wasserbade, zuletzt im Vacuum verdunstete stark alkalische Filtrat hinterlässt die freie Base als nicht erstarrendes Oel, welches sich in Wasser, sowie in Alkohol, sehr leicht löst. Dasselbe verhält sich gegen Salzlösungen durchaus dem Kalihydrat analog; Ammoniak wird aus dessen Salzen ausgetrieben, Metalloxydhydrat aus den bez. Lösungen gefällt.

Durch Neutralisation der Base mit Säuren erhält man die Salze des Tetrāthylantimoniumoxydhydrats; dieselben sind sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol löslich. Tetrāthylantimoniumchlorür, $(C_2H_5)_4SbCl$, bildet zerfliessliche Nadeln, welche eine nicht bestimmte Menge Krystallwasser enthalten; man gewinnt das Chlorür

[1]) R. Löwig, Ann. Chem. Pharm. 97, 322 ff.

Digitized by Google

durch Sättigen der Base mit Salzsäure oder durch Zersetzung des Jodürs mittelst Quecksilberchlorids. Mit Platinchlorid [1]) tritt dasselbe zu dem Doppelsalz, $[(C_2H_5)_4SbCl]_2 . PtCl_4$, zusammen, welches krystallisirt. Mit Quecksilberchlorid vereinigt sich das Chlorür in wechselnden Verhältnissen: die Verbindungen, $[(C_2H_5)_4SbCl]_2 . (HgCl_2)_3$ und $[(C_2H_5)_4SbCl]_4 . (HgCl_2)_3$, sind dargestellt; die erstere bildet lösliche Blättchen, die andere ist ein schwer lösliches Krystallpulver.

Teträthylantimoniumbromür, $(C_2H_5)_4SbBr$, genau wie das Chlorür erhalten, krystallisirt in weissen wasserhaltigen, jedoch luftbeständigen Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Teträthylantimoniumjodür, $(C_2H_5)_4SbJ$, aus welchem alle hierher gehörenden Verbindungen dargestellt werden, krystallisirt aus einer langsam verdunstenden wässerigen Lösung in hexagonalen Säulen, welche $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten, aus einer heiss gesättigten Lösung schiesst es in Nadeln an; auch in Krystallwarzen mit der Hälfte Wasser ($^3/_4$ Mol.) wird es zuweilen gewonnen. Das Jodür löst sich ziemlich leicht in Wasser (19 Thle. des bei 100° getrockneten Salzes erfordern 100 Thle. Wasser von 20°); noch leichter ist es in Alkohol löslich. Man gewinnt das Salz durch Erhitzen des Triäthylantimons mit Jodäthyl und überschüssigem Wasser auf 100° im geschlossenen Rohr und durch Verdunsten der resultirenden wässerigen Lösung. Das Jodür ist, wie leicht begreiflich, ein constantes Nebenproduct bei der Darstellung des Triäthylantimons, indem das primär gebildete Triäthylantimon immer Jodäthyl, mit welchem es sich leicht vereinigt, vorfindet.

Mit Quecksilberjodid verbindet sich das Jodür in zwei Verhältnissen zu Doppelsalzen, welche genau den Chlorverbindungen (s. oben) entsprechen. Das eine, $[(C_2H_5)_4SbJ]_2 . (HgJ_2)_3$, krystallisirt aus siedendem Alkohol in hexagonalen Säulen, welche in Wasser unlöslich sind; es scheidet sich als erstarrendes Oel ab, wenn eine Lösung des Jodürs mit heisser Quecksilberchloridlösung vermischt wird; zugleich bildet sich das oben beschriebene Teträthylantimoniumchlorür, welches sich in Lösung befindet. Das andere Doppelsalz von der Zusammensetzung, $[(C_2H_5)_4SbJ]_4 . (HgJ_2)_3$, wird durch Eintragen von frisch gefälltem Quecksilberjodid in eine warme Lösung des Teträthylantimoniumjodürs dargestellt; die nach dem Erkalten wachsartige Masse krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen Säulen, welche in Wasser, sowie in Aether unlöslich sind.

Andere Teträthylantimoniumsalze sind wohl dargestellt, aber nicht näher beschrieben; das salpetersaure und schwefelsaure krystallisiren, sind aber sehr zerfliesslich, ähnlich das ameisen-, oxal-, essig- und weinsaure Teträthylantimonium.

---

[1]) Buckton, Jahresber. d. Chem. 1860, 373.

Digitized by Google

Das dem Oxydhydrat correspondirende Tetrathylantimoniumsulfhydrat, $(C_2H_5)_4SbSH$, ist ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches Oel, welches in seiner Reaction auf Metallsalzlösungen sich dem Kaliumsulfhydrat analog verhält; es wird durch Sättigen einer wässerigen Lösung des Oxydhydrats mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten derselben im Vacuum dargestellt.

Methyltriäthylantimoniumverbindungen [1]).

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Körper dient das, durch Vereinigung von Triäthylantimon mit Jodmethyl entstehende Methyltriäthylantimoniumjodür (s. unten). Aus diesem wird die freie Base, das Methyltriäthylantimoniumoxydhydrat,

$$(CH_3)(C_2H_5)_3SbOH,$$

durch Zersetzung mittelst Silberoxyds und Verdunsten der vom Jodsilber abfiltrirten Lösung im Vacuum dargestellt. Dasselbe ist ein dickes Oel von bitterem Geschmack und stark alkalischer Reaction, welches sich leicht in Wasser und in Alkohol löst; es ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Die Base verhält sich gegen Metallsalzlösungen genau wie Teträthylantimoniumoxydhydrat. Auch ihre Salze sind denen des letzteren sehr ähnlich: Methyltriäthylantimoniumchlorür, $(CH_3)(C_2H_5)_3SbCl$, bildet kleine luftbeständige Nadeln, welche in Wasser, sowie in Alkohol löslich sind; man gewinnt es durch Eindunsten einer mit Salzsäure neutralisirten Lösung der Base. Dasselbe Salz entsteht auch durch Zersetzung des unten beschriebenen Jodürs mit der richtigen Menge Quecksilberchlorid neben einem in Wasser unlöslichen Doppelsalze (s. unten).

Methyltriäthylantimoniumjodür, $(CH_3)(C_2H_5)_3SbJ$, krystallisirt aus heisser wässeriger Lösung in glänzenden Säulen; es ist in Wasser, sowie in Alkohol sehr leicht löslich, in Aether unlöslich. Zu seiner Darstellung fügt man allmälig Jodmethyl zu Triäthylantimon, welches sich unter wenig Wasser in einer mit Kohlensäure gefüllten Flasche befindet; beide vereinigen sich leicht. Man befördert die Reaction durch Schütteln und Erwärmen, und krystallisirt das ausgeschiedene Jodür aus Wasser um. Dasselbe bildet mit Quecksilberjodid zwei Doppelsalze; das eine von der Zusammensetzung, $[(CH_3)(C_2H_5)_3SbJ]_2 . (HgJ_2)_3$, wird beim Vermischen der heissen Lösungen von 8 Mol. Jodür und 3 Mol. Quecksilberchlorid als Oel ausgeschieden, welches beim Erkalten erstarrt; es entsteht neben Methyltriäthylantimoniumchlorid nach der Gleichung:

$$8(CH_3)(C_2H_5)_3SbJ + 3HgCl_2 = [(CH_3)(C_2H_5)_3SbJ]_2 . (HgJ_2)_3 + 6(CH_3)(C_2H_5)_3SbCl.$$

[1]) Friedländer, Journ. pr. Chem. 70, 449.

Digitized by Google

Die Doppelverbindung krystallisirt aus kochendem Alkohol, in welchem sie schwer löslich ist, in gelben Nadeln; in Wasser ist sie unlöslich. Das andere Doppelsalz, $(CH_3)(C_2H_5)_3SbJ.HgJ_2$, bildet rhombische, in Wasser lösliche Tafeln; es wird durch Auflösen von frisch gefälltem Quecksilberjodid in der warmen Lösung von Methyltriäthylantimoniumjodür dargestellt.

Salpetersaures Methyltriäthylantimonium,

$$(CH_3)(C_2H_5)_3SbONO_2,$$

krystallisirt in seideglänzenden Nadeln; das schwefelsaure Salz bildet weisse, bei 100° schmelzende, sehr zerfliessliche Krystalle. Auch das oxalsaure, das ameisen- und essigsaure Salz krystallisiren.

Amylhaltige Antimonverbindungen.

Die Untersuchungen [1]) über diese Körper enthalten so manchen Widerspruch, dass es kaum möglich ist, sich ein klares Bild von der Natur der bis jetzt beschriebenen Verbindungen zu machen. Angaben liegen vor über Diamylantimon und Triamylantimon, sowie über Derivate des letzteren.

Diamylantimon, $[(C_5H_{11})_2Sb]_2$.

Diese Verbindung wird als grünlich-gelbe Flüssigkeit von aromatischem Geruch und bitterem Geschmack beschrieben; sie ist in Wasser gar nicht, in Alkohol und in Aether leicht löslich. Das Diamylantimon wird durch Einwirkung von Jodamyl auf Antimonkalium gewonnen; man verfährt so, wie bei der Darstellung des Trimethylantimons beschrieben, indem man das zuerst erhaltene Product noch einmal über Antimonkalium im Kohlensäurestrom rectificirt. Das resultirende Destillat ist noch nicht Diamylantimon; dieses entsteht erst aus jenem durch längeres Erhitzen auf 80° unter Entwickelung eines mit leuchtender Flamme brennbaren Gases.

Diese von Berlé herrührenden Angaben weichen von denen Cramer's ab. Nach letzterem ist das Reactionsproduct Triamylantimon (s. unten), aus welchem kein Diamylantimon zu gewinnen ist.

[1]) Berlé, Ann. Chem. Pharm. 97, 316 u. Cramer, Jahresber. d. Chem. 1855, 590.

Digitized by Google

Das Diamylantimon raucht nicht an der Luft, erleidet jedoch durch längere Berührung mit derselben Oxydation. Ist gleichzeitig Kohlensäure zugegen, so soll ein Salz von der Zusammensetzung, $CO[OSb(C_5H_{11})_2]_2$, entstehen, welches eine zähe Flüssigkeit bildet. Auch andere salzartige Verbindungen des Radicals, welche eine zähe oder amorphe Beschaffenheit zeigen, sind beschrieben.

Triamylantimon, Stibamyl, $(C_5H_{11})_3Sb$.

Auch über diese Verbindung schwebt ein Dunkel, da die Angaben von Berlé und die von Cramer weit auseinander gehen. Jedenfalls ist Triamylantimon ein Product der Einwirkung von Jodamyl auf Antimonkalium, Nach Berlé ist jenes eine zähe Flüssigkeit von aromatischem Geruch; es ist gar nicht in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Aether löslich, besitzt das specif. Gew. 1,1333. Da die Verbindung nicht unzersetzt flüchtig ist, so wird zu ihrer Isolirung das nach dem Erhitzen erhaltene und abgekühlte Einwirkungsproduct mit Wasser in einem mit Kohlensäure gefüllten Gefässe aufgeweicht und dann mit Aether geschüttelt; nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt das noch wenig Wasser enthaltende Triamylantimon.

Nach Cramer ist dasselbe eine dünne Flüssigkeit von Zwiebelgeruch, deren specif. Gew. 1,0588 beträgt; es ist leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslich; es kann im Kohlensäurestrom destillirt werden. Zu seiner Darstellung wird aus dem durch Einwirkung von Jodamyl auf Antimonkalium gewonnenen Rohproduct das Triamylantimon abdestillirt und dann einmal über Antimonkalium rectificirt.

Die durch Vereinigung des Triamylantimons mit den Haloïden, sowie mit Sauerstoff entstehenden Verbindungen besitzen Eigenschaften, welche ihre Reindarstellung erschweren; auch hier sind die Angaben je nach der Natur des angewandten Triamylantimons widersprechend.

Triamylantimonchlorid, $(C_5H_{11})_3SbCl_2$, sowie das Bromid, werden durch vorsichtige Einwirkung von Chlor, resp. Brom auf die ätherische Lösung des Triamylantimons dargestellt; sie bilden zähe Flüssigkeiten. Das Jodid krystallisirt in Prismen. Triamylantimonoxyd, $(C_5H_{11})_3SbO$, entsteht durch directe Oxydation des Triamylantimons, am besten durch langsames Verdunsten seiner ätherischen Lösung bei ungehindertem Luftzutritt; es ist eine zähe gelbe Masse, welche in Wasser gar nicht, in absolutem Alkohol leicht löslich ist. Durch Neutralisation mit Säuren erhält man Salze, welche in Wasser unlöslich sind, eine auffallende Eigenschaft derselben, da die Salze der homologen Oxyde (s. S. 762 und 767) in Wasser leicht löslich sind. Das salpetersaure Triamylantimonoxyd, $(C_5H_{11})_3Sb(ONO_2)_2$, krystallisirt in seideglänzenden, bei 20° schmelzenden Nadeln, welche in Alkohol leicht löslich sind. Das schwefel-

Digitized by Google

saure Salz, durch Zersetzung des Jodids (s. oben) mit schwefelsaurem Silber dargestellt, ist ein nicht krystallisirbares Oel.

Triamylantimon-Antimonoxyd entsteht als weisses, vollkommen unlösliches Pulver durch rasche Oxydation des Triamylantimons an der Luft.

Das dem Oxyd entsprechende Triamylantimonsulfid, $(C_5H_{11})_3SbS$, wird als krystallinische Masse aus ätherischer Lösung gewonnen, wenn man in Aether gelöstes Triamylantimon mit Schwefelblumen erwärmt und dann das Filtrat verdunsten lässt.

Berichtigungen.

Seite 121, Zeile 13. v. u. lies bilden statt ableiten.

Seite 122, Zeile 4 v. o. lies 6 H statt 4 H.

Seite 127, Zeile 9 v. o. ist nach dem Worte: wirkt, einzuschalten: in alkalischer Lösung.

Seite 131, Zeile 17 v. u. lies analoge statt dieselben.

Seite 202, Zeile 18 v. u. lies Aethylidendiphenyldiamin statt Aethylendiphenyldiamin.

Seite 252, Zeile 4 v. u. lies Aethylbenzenylphenylendiamin.

Seite 271, Zeile 18 v. u. lies $\left.\begin{matrix}C_6H_8\\H_9\end{matrix}\right\}N_3J_3$ statt $\left.\begin{matrix}C_6H_8\\H\end{matrix}\right\}N_3J_3$.

Seite 310, Zeile 9 v. u. lies $\left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\(C_2H_5)_4\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}N_2J_2$ statt $\left.\begin{matrix}C_{12}H_8\\(C_2H_5)_4\\(C_2H_3)_2\end{matrix}\right\}N_2J_2$.

Seite 319, Zeile 14 v. u. lies $C_{24}H_{20}N_2$ statt $C_{24}H_{10}N_2$.

ALPHABETISCHES SACHREGISTER.

A.

Bemerkung. I bezeichnet Bd. I; II bez. Bd. II; IIIa bez. Bd. III, Abthlg. I; IIIb bez. Bd. III, Abthlg. II.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

B.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

C.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

D.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

E.

Digitized by Google

Digitized by Google

F.

Digitized by Google

G.

Digitized by Google

Digitized by Google

H.

Digitized by Google

I.

Digitized by Google

J.

Digitized by Google

K.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

L.

Digitized by Google

M.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

N.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

O.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Q.

R.

Digitized by Google

S.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

T.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

U.

V.

Digitized by Google

W.

Digitized by Google

X.

Y.

Z.

Digitized by Google

Das Register des ersten und zweiten Bandes, sowie der zweiten Abtheilung des dritten Bandes ist von Herrn Dr. Grote in Braunschweig, das der ersten Abtheilung des dritten Bandes von Herrn Dr. E. von Meyer angefertigt.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE
STAMPED BELOW

AN INITIAL FINE OF 25 CENTS
WILL BE ASSESSED FOR FAILURE TO RETURN THIS BOOK ON THE DATE DUE. THE PENALTY WILL INCREASE TO 50 CENTS ON THE FOURTH DAY AND TO $1.00 ON THE SEVENTH DAY OVERDUE.

NOV 10 1941

INTERLIBRARY LOAN
FEB - 8 1989
UNIV. OF CALIF., BERK.

LD 21-100m-7,'40(6936s)

,'40(6936s) (s6936)0

Digitized by Google

237627 QD251 K6
Kolbe.
Ausführliches lehrbuch v.3
der organischen chemie.
OCT 10 19.. Bretzerich OCT 10 1930
NOV 10 1941 Shay NOV 10 1941
237627
QD251
K6
v.3
UNIV... LIBRARY
Digitized by Google

Digitized by Google